



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

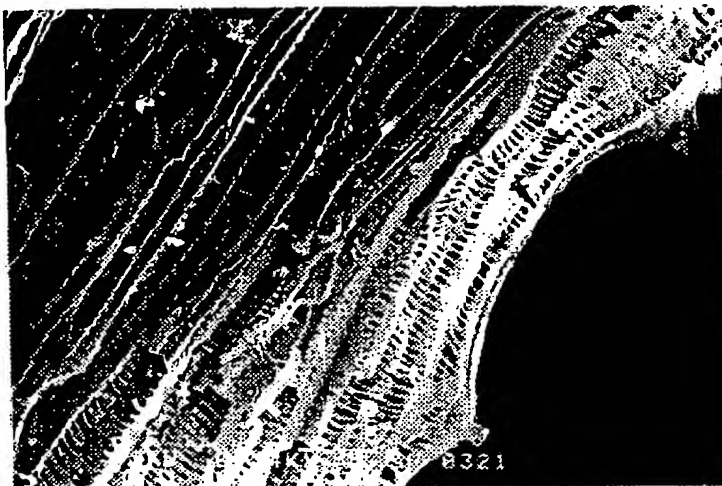
(51) 国際特許分類 B32B 5/18, H01G 4/06, B01J 37/02, H01L 31/04		A1	(11) 国際公開番号 WO99/10167
			(43) 国際公開日 1999年3月4日(04.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03822		(22) 国際出願日 1998年8月26日(26.08.98)	
(30) 優先権データ 特願平9/247910 1997年8月27日(27.08.97) 特願平9/367266 1997年12月24日(24.12.97) 特願平10/143143 1998年5月25日(25.05.98) 特願平10/189220 1998年7月3日(03.07.98) 特願平10/189221 1998年7月3日(03.07.98) 特願平10/189222 1998年7月3日(03.07.98) 特願平10/189223 1998年7月3日(03.07.98) 特願平10/189224 1998年7月3日(03.07.98) 特願平10/189225 1998年7月3日(03.07.98)		龍田成人(TATSUDA, Narihito)[JP/JP] 小島由継(KOJIMA, Yoshitsugu)[JP/JP] 上垣外修己(KAMIGAITO, Osami)[JP/JP] 後藤康友(GOTO, Yasutomo)[JP/JP] 稲垣伸二(INAGAKI, Shinji)[JP/JP] 鈴木賢一郎(SUZUKI, Kenichirou)[JP/JP] 佐々木慈(SASAKI, Megumi)[JP/JP] 林 宏明(HAYASHI, Hiroaki)[JP/JP] 樋口和夫(HIGUCHI, Kazuo)[JP/JP] 瀬戸山徳彦(SETOYAMA, Norihiko)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 高橋祥泰, 外(TAKAHASHI, Yoshiyasu et al.) 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)[JP/JP] 〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41番地の1 Aichi, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 若山博昭(WAKAYAMA, Hiroaki)[JP/JP] 福岡喜章(FUKUSHIMA, Yoshiaki)[JP/JP]			

(54) Title: COATED OBJECT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 被覆物およびその製造方法

(57) Abstract

A coated object characterized by comprising a base having fine pores and a reaction product which is in intimate contact with the surface contour of the base and with which internal surfaces within the pores are coated. The coated object is preferably obtained by a coating method characterized by comprising a dissolution step in which a reactive precursor is dissolved in a supercritical fluid to prepare a precursor fluid and a coating step in which the precursor fluid is contacted with a base in the presence of a reaction initiator to react the reactive precursor with the reaction initiator and thus coat the base with a reaction product.



(57)要約

微細な細孔を有する基材と、該基材の表面形状に沿うと共に上記細孔の内部まで被覆された反応生成物質とよりなることを特徴とする被覆物。この被覆物は、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆する被覆工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆方法により行うことが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

1

明細書

被覆物およびその製造方法

技術分野

- 本発明は、触媒活性、吸着特性等の化学的、物理的特性に優れた各種の被覆物
- 5 およびその製造方法に関する。

背景技術

- 例えば、触媒活性、吸着特性等の化学的、物理的特性に優れた物質を得るために、微細孔を有する基材に有機物或いは無機物からなるコーティング物質をコー
- 10 ティングしたり、或いはコーティングにより得た被覆物質を剥離して表面に上記基材の微細孔形状を反転させた細孔表面物質を得る方法が知られている。

- かかる方法としては、例えば基材の表面にゾル、ゲル等のコーティング物質をコーティングする方法がある。しかし、この方法では、基材がミクロンオーダー(μm)よりも細かい微細孔を有する場合、微細孔の開孔部がコーティング物質
- 15 により閉塞され易い。

そのため、コーティング物質が微細孔の内部まで浸入せず、目的とする細孔表面物質を効果的に得ることができない。

- また、CVD等の気相法により基材にコーティング物質をコーティングする方法もある。しかし、この場合には、コーティング物質の蒸気を微細孔内に浸入させるため長時間を必要とする。特に蒸気圧の低い物質の場合は蒸気になる量が少なくコーティング時間が非常に長くなる。
- 20

- また、上記の問題に対応するため、高分子材料を溶解した超臨界流体を無機多孔質膜に接触させる方法(特開平7-144121号公報)がある。また、ポリカルボシラン、ポリシラン等のセラミック前駆物質を溶解した超臨界流体を、炭
- 25 素/炭素複合体に浸透、析出させ、次いで熱処理を行なって、表面にSiC、SiN等のセラミック膜を形成させ、耐酸化性を増大させる方法(特開平1-308873号公報)がある。

しかしながら、上記公開公報に記載されたいずれの方法においても、上記前二者の場合と同様に、ミクロンオーダーよりも細かい微細孔に対しては、上記高分

2

子材料等がその開孔部を塞ぎ、これらを溶解させた超臨界流体が十分に浸入し難い。

そのため、目的とするコーティングを行なうことが困難である。

- 5 本発明はかかる従来の問題点に鑑み、基材の表面に、効率良く反応生成物をコーティングした被覆物質及びこの被覆物質から基材の一部又は全部を除去し、基材の微細構造を転写または再現した反応生成物を得ることができる、被覆物およびその製造方法を提供しようとするものである。

発明の開示

- 10 本発明の第1アスペクトは、微細な細孔を有する基材と、該基材の表面形状に沿うと共に上記細孔の内部まで被覆された反応生成物質とよりなることを特徴とする被覆物にある。

- 15 また、第2アスペクトとしては、微細な細孔を有する基材の表面形状に沿うと共に上記細孔の内部まで被覆された反応生成物質よりなり、かつ、上記基材の少なくとも一部は除去されていることを特徴とする被覆物がある。

これらの発明の被覆物は、いずれも、微細な細孔を有する基材の表面形状に沿うと共に上記細孔の内部まで被覆された反応生成物質を有している。そのため、後述するような種々の用途に適用した場合には、非常に優れた作用効果を発揮することができる。

- 20 そして、このようにして得られた反応生成物をコーティングした基材、或いは反応生成物に対しては、その反応生成物の特性により、触媒活性、光触媒活性、吸着特性、耐熱性、耐薬品性、耐酸化性、導電性、強磁性、強誘電性、超電導性、光学機能（反射、吸収等）等を付与することができる。

- 25 また、上記反応生成物は、例えば、耐薬品性膜+光学機能性膜のごとく、2種以上の混合又は2層以上に積層して形成することもできる。

また、被覆物は、表面裏面とも基材の細孔と同様な形状を有しているものでも、または片面のみ基材の細孔と同様な形状を有しているものでもよい。後者の被覆物は、基材の細孔形状を再現するための鋳型等に利用することができる。

次に、上記の優れた被覆物を得るための製造方法としては、次の発明がある。

3

即ち、第3アスペクトは、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法がある。

また、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程と、

- 10 上記基材の少なくとも一部を除去する除去工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法がある。

次に、これらの発明の作用効果につき説明する。

- 上記発明においては、まず反応前駆体を超臨界流体に溶解させて前駆体流体を準備する。また、反応開始剤の存在下で上記反応をさせるために、例えば反応開始剤を含有させた基材を準備する。そして、上記前駆体流体内に上記基材を浸漬することなどにより両者を接触させて、前駆体流体を基材の微細孔内にまで浸入させる。

- このとき、前駆体流体は、上記超臨界流体を溶媒としているので、微細孔へ浸入し易い。また、超臨界流体に溶解させた反応前駆体は、低分子量であり、分子サイズが小さいので、上記従来例に示した高分子材料、ポリカルボシラン等の高分子物質のごとく、微細孔の開孔部を閉塞することがない。

次に、このようにして微細孔内に浸入した前駆体流体中の反応前駆体は、上記反応開始剤と反応する。そして、反応前駆体は目的とする反応生成物となり、基材をコーティングする。

- 25 そのため、上記発明によれば、基材の表面に、効率良く反応生成物をコーティングすることができる。

次に、上記超臨界流体とは、液体と同等の溶解能力と、気体に近い拡散性、粘性を有する物質である。そのため、微細孔内にまで容易、かつ迅速に多量の反応前駆体を運ぶことができる。上記溶解能力は、温度、圧力、エントレーナー（添

加物)等により調整できる。

上記超臨界流体としては、例えば、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、メタノール、エタノール、アセトン、エチレン、ブタン等がある。また、超臨界流体への反応前駆体の溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、アセ

5 トン等のエントレーナーを用いることもできる。

次に、上記反応前駆体としては、例えば金属または半金属（半導体）のアルコキシド、アセチルアセテート、有機酸塩、硝酸塩、オキシ塩化物、塩化物等の1種又は2種以上よりなる金属または半金属（半導体）反応前駆体がある。

また、上記反応開始剤としては、上記反応前駆体に対するものとして水および
10 /または-OH基等の表面官能基がある。

反応開始剤を基材に含有させる方法としては、例えば気相接触法、液相浸漬法等がある。基材として、多孔質体等の細孔を有する物質や、反応開始剤と親和性のある表面を有する物質を用いる場合は、反応開始剤を含む気体、液体と接触させることで容易に基材の細孔内あるいは表面に反応開始剤を含有させることがで
15 きる。

次に、上記基材としては、濾過膜、浸透膜、イオン交換膜、透析膜等がある。

また、基材としては例えば比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質体等がある。かかる多孔質体としては、活性炭、多孔質シリカ、多孔質アルミナ、アルミナシリケート等がある。

20 特に 1000 \AA 以下の、ミクロンオーダーよりも小さい細孔径の微細孔を有する基材に適用する場合、その効果が大きい。

次に、上記反応前駆体と反応開始剤とが反応して生成する反応生成物としては、上記金属反応前駆体より生成される金属酸化物、或いは、シリカ等の半金属（半導体）酸化物或いは金属等がある。

25 次に、上記のごとく、基材上に形成された反応生成物は、必要に応じて加熱および/または溶剤添加等により基材の一部分又は全てを取り除き、基材の微細孔構造をも反映した反応生成物として採取することができる。

また、基材上に形成された反応生成物は必要に応じて酸化または還元処理等の後処理によって機能を付与することができる。

5

そして、基材が大きい表面積を有する多孔質の場合には、大表面積を有する反応生成物をコーティングした基材を得ることができ、更には上記のごとく基材を除去することにより大表面積の反応生成物単体を得ることができる。

- 5 このようにして得られた反応生成物をコーティングした基材、或いは反応生成物に対しては、その反応生成物の特性により、触媒活性、光触媒活性、吸着特性、耐熱性、耐薬品性、耐酸化性、導電性、強磁性、強誘電性、超電導性、光学機能（反射、吸収等）等を付与することができる。

また、上記反応生成物は、例えば、耐薬品性膜+光学機能性膜のごとく、2種以上混合或いは2層以上に積層して形成することもできる。

- 10 上記反応生成物は、例えば導電性物質としての $\text{In}_2\text{O}-\text{SnO}_2$ のごとく、2種以上の金属酸化物の複合体とすることもできる。

- 15 上記反応生成物が金属酸化物の場合、後処理として還元処理をすることで、金属に変化させることができる。この方法で作製した物質は、基材を金属でコーティングした状態、あるいは基材上に金属クラスターが担持された状態であり、金属としてPt, Pd, Rh等の触媒活性に優れたものを用いることで、触媒材料として好適な物質を作製することができる。

また、反応生成物のコーティング量は、反応開始剤の量および/または反応前駆体の量を調整することによって、数原子からなるクラスターサイズから調節することができる。

- 20 例えば、反応開始剤が水および/または-OH等の表面官能基であり、反応生成物がシリカ(SiO_2)、基材が活性炭の場合、活性炭中の水分量は、活性炭の接する雰囲気中の水分量を調節することにより、活性炭の表面積・等温吸着線等のデータをもとに加減でき、-OH等の表面官能基の量は活性炭の賦活条件を最適化することによって調節できる。

- 25 このようにして、所定量のシリカを生成させるのに必要な量の水および/または-OH等の表面官能基を担持させた活性炭を用いて、シリカのコート量を数原子からなるクラスターサイズから精密に設計することが可能である。

また、反応開始剤を含む基材に、更に別の物質を担持した場合には、コーティング後に反応生成物から基材の一部又は全部を取り除いた反応生成物は、基材の

6

構造を反映するとともに、担持されていた物質の構造をも反映しているために、この担持物或いは類似の物質を選択的に吸着することができるという優れた機能を有している。

- また、電場を印可して基材に反応生成物をコーティングする場合には、前駆体
- 5 流体が超臨界流体としての高拡散性・低粘度という性質を有しているため、前述のように基材の超微細孔内にまで容易に迅速に十分な量の前駆体流体を運ぶことができる。そのため、十分な量を均一にコーティングすることができる。

次に、上記優れた被覆方法を利用して作製した被覆物としては、次の発明がある。

- 10 即ち、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

- また、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応
- 15 開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行い、

次いで、上記基材の少なくとも一部を除去することにより得られることを特徴とする被覆物がある。

20

次に、第4アспектとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物としてコンデンサーがある。

- 電子部品であるコンデンサーの製造方法としては、例えば特開昭56-679
- 19号公報に示される方法がある。この方法は、基盤上に形成した金属からなる
- 25 導電体薄膜の表面を、イオン注入法で酸化し、その導体薄膜表面に誘電体層を形成した後、更に該誘電体層の上に、スパッタ法により導電体層（対電極層）を被覆して超薄膜コンデンサーを作製する方法である。

そして、コンデンサーは、できるだけ高いコンデンサー容量を有することが望まれている。

しかしながら、上記公報に示される方法では、誘電体層の形成法としてイオン注入法、対電極層形成法としてスパッタ法を用いている。そのため、基板が平坦な場合には、これらの手法の使用は可能であるが、複雑な細孔によって大比表面積を形成している活性炭の様な多孔質物質には使用できない。

- 5 そのため、コンデンサーの容量を支配する誘電体の表面積を大きくすることができず、コンデンサー容量を高くできない。

また、従来、コンデンサー容量の向上のために種々の技術が検討されているが、結局のところ誘電体層の比表面積を十分に大きくできないために、高いコンデンサー容量を有するコンデンサーを得ることができない。

- 10 かかる従来の問題点に鑑み、高いコンデンサー容量を有する、コンデンサー及びその製造方法を提供すべく、以下の発明がなされた。

即ち、上記被覆物はコンデンサーであって、上記基材としての導電性多孔質基材と、第1の上記反応生成物質としての誘電体層と、第2の上記反応生成物質としての対電極層とよりなり、

- 15 かつ、上記誘電体層の比表面積は $1 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする被覆物である。

また、上記被覆物はコンデンサーであって、第1の上記反応生成物質としての基材側電極層と、第2の上記反応生成物質としての誘電体層と、第3の上記反応生成物質としての対電極層とよりなり、

- 20 かつ、上記誘電体層の比表面積は $1 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする被覆物である。

上記コンデンサーは、基本的には、上記誘電体層の両側に電極層を有している。この電極層は、誘電体層の一方の表面に形成した対電極層と、他方の表面に形成した導電性多孔質基材であってもよい（図10参照）。

- 25 また、後表の導電性多孔質基材の代わりに対電極層と同様の電極層を形成したものであってもよい（図15参照）。

そして、上記発明においては、上記電極層の間に設けた誘電体層が、上記のごとく $1 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ という比表面積を有しているので、極めて高いコンデンサー容量を発揮する。即ち、例えば、従来、多孔質基材の表面に誘電体層を被覆

8

することによって比表面積を向上させることは試みられているが、このものでもせいぜい $3 \times 10^7 \text{m}^2/\text{m}^3$ の比表面積しか得られず、その結果コンデンサー容量も 0.02mAh/g しかない。

- これに対して、上記発明では、上記のごとき大きな比表面積を有するので、少なくとも 2mAh/g という高いコンデンサー容量を得ることができる（実施形態例参照）。

なお、上記比表面積（ m^2/m^3 ）とは、誘電体層を被覆した多孔質基材の体積（ m^3 ）に対する誘電体層表面の表面積（ m^2 ）の割合をいう。

- 次に、上記のごとき高いコンデンサー容量を有するコンデンサーを製造する方法としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、導電性多孔質基材と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

導電性多孔質基材の表面に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を被覆する対電極層形成工程とを行ない、

- かつ、上記誘電体層形成工程と上記対電極層形成工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法がある。

本発明においては、導電性多孔質基材の表面に誘電体層を形成し、更にその上に対電極層を被覆形成している。

そのため、導電性多孔質基材を一方の電極層として兼用することができる。

- また、導電性多孔質基材を用いており、このものは比表面積が非常に大きい鋳型としての役割を発揮するので、容易に、比表面積 $1 \times 10^8 \text{m}^2/\text{m}^3$ 以上の誘電体層を形成することができる。そのため、高いコンデンサー容量を有するコンデンサーを容易に得ることができる。

- 本発明において、上記導電性多孔質基材とは、導電性を持ち、かつ多孔質である基材をいう。このような導電性多孔質基材としては、例えば活性炭等の多孔質炭素、多孔質アルミや多孔質タンタル等の多孔質金属、多孔質酸化ルテニウム、多孔質酸化バナジウム、多孔質酸化インジウム、多孔質酸化錫、多孔質酸化ニッケル等の金属および／または半金属の導電性を持つ酸化物からなる多孔体等を用いることができる。

上記の中、特に活性炭は比表面積が高く、コンデンサー容量を高くできるので、好ましい。

誘電体層としては、金属および/半金属の酸化物、窒化物の1種又は2種以上の組合せを用いることができる。

- 5 特に、金属および/半金属の酸化物のうち、ペロブスカイト型化合物や酸化チタン系化合物は、誘電率が高く、コンデンサー容量を高くできるので、より好ましい。

- ペロブスカイト型化合物には、 BaTiO_3 , SrTiO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 , BaZrO_3 , PbZrO_3 , $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{ZrTi}_{1-y})\text{O}_3$ 等の2
 10 価と4価の元素の組合せからなる $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ 型化合物, NaTaO_3 , KTaO_3 , NaNbO_3 , $\text{KxNa}_{1-x}(\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y})\text{O}_3$ 等の1価と5価の元素の組合せからなる $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ 型化合物, LaAlO_3 等の3価の元素の組合せからなる $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ 型化合物, 2価, 3価, 5価の元素の組合せからなる $\text{A}^{2+}(\text{B}^{3+}_{0.5}\text{B}^{6+}_{0.5})\text{O}_3$ 型化合物, 2価と6価の元素の組合せからなる $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}_{0.5}\text{B}^{6+}_{0.5})\text{O}_3$ 型化合物,
 15 物, 1価, 2価, 7価の元素の組合せからなる $\text{A}^{2+}(\text{B}^{1+}_{0.5}\text{B}^{7+}_{0.5})\text{O}_3$ 型化合物, 2価, 3価, 4価の元素の組合せからなる $\text{A}^{3+}(\text{B}^{2+}_{0.5}\text{B}^{4+}_{0.5})\text{O}_3$ 型化合物, 1価, 2価, 5価の元素の組合せからなる $\text{A}^{2+}(\text{B}^{1+}_{0.25}\text{B}^{6+}_{0.75})\text{O}_3$ 型化合物等があり, これらのうちの1種または2種以上よりなる化合物および/または混合物を用いることができる。

- 20 また、酸化チタン系化合物には、 TiO_2 および TiO_2 に溶剤を20%以下の範囲で加えたものがある。溶剤としては、Ba, Sr, Ca, Mg, Beのチタン酸塩, CaO , MgO , BeO , BaCO_3 , SiO_2BeO , BaCO_3 , SiO_2 等を用いることができる。

- 上記導電性多孔質基材の表面に誘電体層を形成する誘電体層形成工程としては、
 25 上記超臨界コート工程による被覆方法（以下、適宜超臨界コート法という）を用いることができる。超臨界コート法は、均一な誘電体層を短時間で形成することができる。

また、誘電体層のコート後に熱処理を行い、誘電体層を結晶化させることにより、誘電率を向上させることができる。熱処理を行ったほうが誘電体層の誘電率

を向上できるので、より好ましい。

上記熱処理は、300～1200℃に加熱することが好ましい。なお、更に好ましくは、600～900℃である。

- また、上記超臨界コート法は、上述したごとく、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し（溶解工程）、次いで、反応開始剤の存在下において
5 基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆する（被覆工程）という超臨界コート工程により行う。

- 本発明の場合の超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、*iso*-プロパノール、ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

- 15 また、反応前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

- 上記の反応前駆体としては、金属または／および半金属のアルコキシド、金属
20 または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物等の単独、又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

- 上記の反応開始剤としては、上記反応前駆体に対するものとして水がある。な
25 お、外部から反応開始剤を加えず、OH基などの多孔質基材の表面官能基を反応開始剤として用いることもできる。

上記反応開始剤を上記多孔質基材に含有させる方法としては、例えば気相接触法、液層接触法等がある。多孔質基材は細孔を有するので、反応開始剤を含む気体、液体と接触させることで容易に、反応開始剤を含有させることができる。

11

反応生成物である誘電体層のコーティング厚みは、反応開始剤の量および／または反応前駆体の量を調整することによって、数原子の厚みまで調整できる。

- 例えば、反応開始剤が水および／またはOH基等の多孔質基材の表面官能基であり、反応生成物がチタニア (TiO_2)、多孔質基材が活性炭の場合、活性炭中の水分量は、活性炭が接する雰囲気中の水分量を調整することにより、活性炭の表面積、等温吸着線等のデータをもとに加減でき、OH基等の活性炭の表面官能基の量は、活性炭の賦活条件を最適化することによって調整できる。

このようにして、所定のチタニア等の反応生成物からなる誘電体層を数原子の厚みから種々の厚みに設計することが可能である。

- 10 なお、従来、多孔質基材の表面に誘電体層を形成する方法としては、誘電体層用材料をエタノール等の溶媒に溶かして、これを多孔質基材の表面にコートする方法が提案されている。

- 15 しかし、このように液体を溶媒とした誘電体層のコート方法では、液体の表面張力が高いため、多孔質基材の細孔内まで溶媒が入らず、コート層が基材の細孔を塞いでしまう。

そのため、この方法では多孔質基材自体は比表面積が大きいものの、この表面に形成した誘電体層の比表面積は非常に低くなってしまう。

次に、上記電極層としては、Pt、Pd、Au、Rh等の金属、導電性炭素、金属酸化物導電体、金属酸化物半導体等を用いることができる。

- 20 また、対電極層形成工程としても、上記超臨界コート法を用いることができる。

- 25 上記の対電極層の前駆体としては、金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物、熱処理により炭化する炭化水素、酸素含有炭化水素、塩素含有炭化水素等を用いることができる。

また、それらの1種又は2種以上よりなる化合物および／または、それら化合物の1種又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

また、上記の反応前駆体コート後の後処理による反応としては、次の方法がある。

12

(1) 対電極層が金属の場合、例えば、対電極層前駆体として金属塩化物を用い、CVDコート法或いは超臨界コート法によりコートし、金属塩化物を熱分解し、金属層を得る方法がある。金属塩化物の代わりに金属アセチルアセテート、金属有機酸塩を用いることもできる。

- 5 (2) 対電極層が導電性炭素の場合、例えば、熱処理により炭化する炭化水素、酸素含有炭化水素、塩素含有炭化水素等をCVDコート法、或いは超臨界コート法によりコートし、熱処理により炭化させ、導電性炭素層を形成する方法がある。

- (3) 対電極層が金属酸化物導電体或いは金属酸化物半導体である場合は、例えば、金属アルコキシドをCVDコート法或いは超臨界コート法によりコートし、
10 加水分解して形成することができる。上記の金属アルコキシドの代わりに、金属アセチルアセテート、金属有機酸塩、金属硝酸塩、金属オキシ塩化物、金属塩化物を用いることもできる。

- (4) 対電極層が半金属酸化物導電体或いは半金属酸化物半導体である場合は、例えば、金属アルコキシドをCVDコート法、或いは超臨界コート法によりコー
15 トし、加水分解して形成することができる。半金属アルコキシドの代わりに、半金属アセチルアセテート、半金属有機酸塩、半金属硝酸塩、半金属オキシ塩化物、半金属塩化物を用いることもできる。

上記のいずれの場合も、超臨界コート法は、対電極層を短時間で誘電体層の細孔内部まで形成することができるので、より好ましい方法である。

- 20 また、上記のいずれの場合も、前述の対電極層製造工程で形成した対電極層の上に、液相コート法により、対電極層前駆体をより厚くコートし、後処理により反応させて対電極層を形成し、より導電率を向上させてもよい。また、2種類以上の電極層を積層してもよい。

- 上記誘電体層の表面に対電極層を形成する液相コート法とは、アルコール等の
25 溶媒に反応前駆体を溶解してコート液を作製する溶解工程と、反応開始剤を含有させた誘電体層と接触させて、上記前駆体と反応開始剤とを反応させ、誘電体層の表面に反応生成物をコーティングするコート工程を有する被覆方法をいう。

次に、上記コンデンサーを製造する他の製造方法としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、多孔質基材と基材側電極層と誘電体層と対電極層とより

13

なるコンデンサーであって、

多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程とを行ない、

- 5 かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法がある。

本発明においても、上記のごとき優れたコンデンサーを容易に得ることができる。

- 10 上記多孔質基材としては、活性炭等の多孔質炭素、多孔質アルミ、多孔質タンタル等の多孔質金属、多孔質シリカ、多孔質アルミナ、多孔質チタニア、多孔質アルミナシリケート、多孔質酸化ルテニウム、多孔質酸化バナジウム、多孔質酸化インジウム、多孔質酸化錫、多孔質酸化ニッケル等の金属および／または半金属の酸化物からなる多孔体等がある。また、これらの多孔質基材に導電体および
- 15 半導体をコートした基材も用いることができる。

特に活性炭は比表面積が高く、コンデンサー容量を高くできるので、好ましい。

基材側電極層形成工程においては、多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する点を除き、上記の製造方法に示した対電極層形成工程と同様の工程を用いることができる。

- 20 誘電体層形成工程と対電極層形成工程は、上記の製造方法の場合と同じである。

更に、上記コンデンサーを製造する他の方法として次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

- 25 多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程と、上記多孔質基材を除去する除去工程を行ない、

かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことを特徴と

する被覆物の製造方法がある。

本発明においても、上記のごとき優れたコンデンサーを容易に得ることができる。

上記において、基材除去処理が可能な多孔質基材としては、活性炭などの多孔質炭素、多孔質アルミ、多孔質タンタル等の多孔質金属がある。

基材除去工程としては、基材が多孔質炭素の場合は、酸化雰囲気下で加熱し、炭素を酸化して、一酸化炭素および／または二酸化炭素に分解し、基材を除去する方法がある。

また、基材が多孔質金属の場合は、塩酸等の酸により溶解し、基材を除去することができる。

その他は、上記の製造方法と同様である。

次に、上記優れた製造方法を利用して製造した被覆物（コンデンサー）としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、導電性多孔質基材と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

導電性多孔質基材の表面に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を被覆する対電極層形成工程とを行ない、

かつ、上記誘電体層形成工程と上記対電極層形成工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

また、上記被覆物は、多孔質基材と基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程とを行ない、

かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

更に、上記被覆物は、基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデン

15

サーであって、

多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程と、上記多孔質基材を除去する除去工程を行ない、

かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

- 10 次に、第5アспектとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物として触媒がある。

貴金属担持触媒としては、従来、ゼオライトのような酸点を有する多孔体の担体物質に、貴金属塩の溶液を用いて含浸担持、もしくはイオン交換担持したものが数多く報告されている。

- 15 しかしながら、ゼオライトのように酸点、つまりイオン交換サイトが多いものにおいては、水熱耐久試験を行うと、脱Al（ゼオライト構造中の4配位が6配位になる）による担体物質の結晶構造の破壊により、担体物質に担持した貴金属が粒子成長しやすいという問題がある。

- そこで、例えば、特開平4-176337号公報には、Si/Al比が40以上1000未満の高シリカゼオライトの担体物質に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。Si/Al比の大きなゼオライトは、脱Alに基づく貴金属の粒子成長が抑制される。

- しかし、Si/Al比の大きなゼオライトでは、少ないイオン交換サイトに貴金属の担持が集中するために、貴金属を高分散に担持することが困難である。また、ゼオライト上では貴金属が動きやすいために、粒子成長が生じ易く、耐久性に優れているとは言い難い。

かかる従来の問題点に鑑み、担体に対して貴金属等の触媒成分が高分散配置されており、かつ耐久性の優れた触媒の製造方法等を提供すべく、次の発明がなされた。

16

即ち、上記被覆物は、担体物質に触媒成分を担持してなる触媒であって、
基材の表面に触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程と、
該触媒成分の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、
その後、上記基材を除去する基材除去工程とを行ない、

- 5 かつ、上記触媒成分付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法にある。

また、上記被覆物は、担体物質に貴金属を担持してなる貴金属担持触媒であって、

- 10 多孔質基材の孔壁表面に触媒成分としての貴金属を分散付着させる貴金属付着工程と、

該貴金属の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、
その後、上記多孔質基材を除去する基材除去工程とを行ない、

かつ、上記貴金属付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法にある。

- 15 上記発明において最も注目すべきことは、基材表面に触媒成分を分散付着させ、次いでその上に担体物質を被覆し、次いで上記基材を除去することにある。

次に、上記発明の作用効果につき説明する。

- 上記発明においては、基材表面に触媒成分を分散付着させるため、触媒成分は粒子サイズの小さい触媒成分として高分散配置される。そして、その上に担体物質が被覆される。そのため、触媒成分は、担体物質の表面に、略均一に、密度高く、粒状に高分散された状態にある。それ故、本発明により得られた触媒は触媒活性が高い。
- 20

- また、後述する図16A～図16Dに示すごとく、触媒成分の粒子の後方部分が担体物質に埋め込まれた状態にあるため、触媒成分と担体物質との相互作用が強く、触媒成分の動きが制限される。そのため、触媒成分同志が結合して粒成長するシンタリングを起しにくい。それ故、上記発明により得られた触媒は、耐久性に優れている。
- 25

また、得られた貴金属担持触媒に、更に上記貴金属付着工程と上記担体被覆工程と貴金属化及び担体化工程を繰り返すことにより、更に高活性な触媒を得るこ

とが可能である。

次に、まず、上記触媒成分付着工程および貴金属付着工程につき説明する。

本発明において、基材としては、多孔質基材が特に作用効果大きい。多孔質基材とは、表面に多数の孔を有する基材をいう。

- 5 このような多孔質基材としては、例えば活性炭等の多孔質炭素、多孔質アルミ
や多孔質タンタル等の多孔質金属、多孔質シリカ、多孔質アルミナ、多孔質アル
ミナシリカ、多孔質酸化ルテニウム、多孔質酸化バナジウム、多孔質酸化インジ
ウム、多孔質酸化錫、多孔質酸化ニッケル等の金属および／または半金属の導電
性を持つ酸化物からなる多孔体、或いはポリオレフィン、ポリウレタン等の高分
10 子発泡体などを用いることができる。

上記の中、特に活性炭は比表面積が高く、貴金属を多量に分散付着できるので、
好ましい。また、上記基材としては、熱処理・酸／塩基処理等により除去しやす
いものが好ましい。特に活性炭は、焼成等により容易に除去できるのでより好ま
しい。

- 15 次に、上記触媒成分としては貴金属又は CeO_2 等の助触媒が挙げられる。貴
金属としては、貴金属担持触媒の用途に応じて、Pt, Rh, Pd, Ir, Ru
などを用いることができる。

- 上記基材の表面に貴金属等の触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程およ
び貴金属付着工程としては、例えばCVDコート法、溶液浸漬法、後述する超臨
20 界コート法を用いることができる。特に超臨界コート法は、均一な触媒成分層を
短時間で形成することができるので、より好ましい。

上記CVD法は、減圧下に上記貴金属等の触媒成分を上記表面に蒸着させる方
法である。また、上記溶液浸漬法は例えば貴金属塩（例えば塩化白金塩）の水溶
液等の溶液中に、上記基材を浸漬する方法である。

- 25 また、上記超臨界コート法は、上記のごとく、超臨界流体に触媒成分の反応前
駆体を溶解して前駆体流体を作製し（溶解工程）、次いで、反応開始剤の存在下
において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤
とを反応させ、該基材上に反応生成物としての貴金属等の触媒成分もしくはその
前駆体を被覆する（被覆工程）という超臨界コート工程により行う。

上記超臨界流体とは、通常、物質の臨界点以上の温度及び圧力下におかれた流体を示す。しかし、本発明における超臨界流体とは、少なくとも臨界点の温度以上である流体であり、圧力は上記の定義の範囲である必要はない。この状態の流体は、液体と同等の溶解能力と、気体に近い拡散性、粘性を有する物質である。

- 5 そのため、微細孔内にまで容易、かつ迅速に多量の反応前駆体を運ぶことができる。上記溶解能力は、温度、圧力、エントレーナー（添加物）等により調整できる。

本発明における超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、*iso*-プロパノール、ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、水、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

また、反応前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

上記の貴金属の反応前駆体としては、貴金属のアルコキシド、貴金属のアセチルアセテート、貴金属の有機酸塩、貴金属の硝酸塩、貴金属のオキシ塩化物、貴金属の塩化物等の単独、又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

上記の反応開始剤としては、上記反応前駆体に対するものとして水がある。OH基などの多孔質基材の表面官能基を反応開始剤として用いることもできる。

上記反応開始剤を上記基材に含有させる方法としては、例えば気相接触法、液層接触法等がある。基材が細孔を有する場合、反応開始剤を含む気体、液体と接触させることで容易に、反応開始剤を含有させることができる。

反応生成物である貴金属層のコーティング厚みは、反応開始剤の量および／または反応前駆体の量を調整することによって、クラスターから層状にまで調整できる。

例えば、反応開始剤が水および／またはOH基等の基材の表面官能基であり、

19

基材が活性炭の場合、活性炭中の水分量は、活性炭が接する雰囲気中の水分量を調整することにより、活性炭の表面積、等温吸着線等のデータをもとに加減できる。また、OH基等の活性炭の表面官能基の量は、活性炭の賦活条件を最適化することによって調整できる。

- 5 このようにして、所定の貴金属を数原子のクラスターから種々の厚みにまで設計することが可能である。

なお、従来、多孔質基材の表面に貴金属を担持する方法としては、貴金属塩を水、エタノール等の溶媒に溶かして、これを多孔質基材の表面にコートする方法が提案されている。

- 10 しかし、このように液体を溶媒とした溶液のコート方法では、液体の表面張力が高いため、多孔質基材の細孔内まで十分に溶媒が入らず、コート層が基材の細孔を塞いでしまうことがある。

そのため、この方法では多孔質基材自体は比表面積が大きいものの、この表面を充分に活用して、貴金属を分散付着させることは困難である。

- 15 次に、上記担体被覆工程について説明する。

本工程においては、上記のごとく多孔質基材の孔壁表面に分散付着させた触媒成分としての貴金属の上に担体物質を被覆する。担体物質は、例えば孔壁表面の全表面を被覆するように形成する。

- 20 上記担体物質としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属、有機高分子などがある。上記金属酸化物としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 などがある。

金属窒化物としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化炭素などがある。金属炭化物としては、炭化カルシウム、炭化ケイ素、炭化タングステン、炭化鉄、炭化ナトリウム、炭化ホウ素、炭化マンガン等がある。

- 25 また、有機高分子としては、ポリオレフィン、ポリウレタンなどの発泡高分子をはじめ各種有機高分子を担体として使用することができる。

上記担体物質を被覆する方法としては、上記貴金属付着工程に示したCVDコート法、溶液浸漬法、超臨界コート法がある。

上記の超臨界コート法は、上記金属酸化物等の担体物質用の原料（例えば、A

20

1, Si等の金属の化合物) からなる反応前駆体を超臨界流体に溶解して前駆体流体を作製し(溶解工程), 次いで, 該前駆体流体に対して反応開始剤を含有させると共に, 上記貴金属を分散付着させた基材を接触させて, 上記前駆体と反応開始剤とを反応させ, 上記貴金属及び基材表面上に反応生成物である担体物質を被覆する(被覆工程)という超臨界コート工程により行う。

上記の反応前駆体としては, 上記金属酸化物及び金属窒化物を構成する金属または/および半金属のアルコキシド, 金属または/および半金属のアセチルアセテート, 金属または/および半金属の有機酸塩, 金属または/および半金属の硝酸塩, 金属または/および半金属のオキシ塩化物, 金属または/および半金属の塩化物等がある。

また, 上記有機高分子を構成する有機モノマー, 有機ダイマー, 有機トリマー, 有機テトラマーなどを用いることが可能である。

そして, それらの1種又は2種以上よりなる化合物および/または, それら化合物の1種又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

また, 必要に応じてコート工程を繰り返すことにより, 頑丈な担体を作製できる。

次に, 基材除去工程としては, 基材が活性炭等の多孔質炭素の場合は, 酸化雰囲気下で加熱し, 炭素を酸化して, 一酸化炭素および/または二酸化炭素に分解し, 基材を除去する方法がある。この加熱時に, 上記の担体物質原料は, 金属酸化物等の担体物質に変化する。

また, 超臨界コート法において用いた上記貴金属の反応前駆体, 或いは上記溶液浸漬法において用いた貴金属塩は, 上記の加熱時に触媒成分としての貴金属に変化する。

また, 上記基材除去において, 上記基材が多孔質金属の場合は, 塩酸, フッ酸等の酸や, 水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリにより溶解し, 基材を除去することができる。

この場合, 上記担体物質原料は加熱や, 重合促進剤の添加などにより, 上記基材の除去工程よりも前に担体物質に変化させておくことが好ましい。

また, 貴金属塩の貴金属化は, 上記基材の除去の前又は後に, 加熱もしくは光

照射等の処理により行う。

特に、上記担体物質が有機高分子である場合においては、上記の酸化雰囲気下での加熱による基材除去は好ましくなく、上記酸、アルカリもしくは有機溶剤を用いた基材の溶解除去が好ましい。

- 5 以上の工程により、担体物質に貴金属等の触媒成分を担持した、触媒が得られる。

本発明により得られた触媒は、触媒成分としての貴金属などを選択することにより、排気ガス浄化用、石油化学工業用、煙道ガス浄化用、有機物分解用等多くの用途に用いることができる。

- 10 次に、上記優れた製造方法を利用して製造した被覆物（触媒）としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、担体物質に触媒成分を担持してなる触媒であって、
基材の表面に触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程と、
該触媒成分の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、

- 15 その後、上記基材を除去する基材除去工程とを行ない、
かつ、上記触媒成分付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

また、上記被覆物は、担体物質に貴金属を担持してなる貴金属担持触媒であって、

- 20 多孔質基材の孔壁表面に触媒成分としての貴金属を分散付着させる貴金属付着工程と、

該貴金属の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、

その後、上記多孔質基材を除去する基材除去工程とを行ない、

- 25 かつ、上記貴金属付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

次に、第6アспектとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物として金属担持物がある。

従来、金属担持触媒等の金属担持物の製造方法としては、例えば、上記触媒の

2 2

場合にも述べたように、金属塩水溶液等を用いた含浸担持方法、イオン交換担持方法等がある。また、上記のごとく、 Si/Al 比が40~1000の高シリカゼオライトに金属を担持した排ガス浄化用触媒（特開平4-176337号公報）も開示されている。

- 5 しかし、上記従来の金属担持方法には、以下の問題がある。

即ち、上記のごとく Si/Al 比の大きなゼオライトでは、少ないイオン交換サイトに金属の担持が集中するため、金属を高分散に担持することが困難となる。また、ゼオライト上では金属が動きやすいために、粒子成長が生じ易く、十分な耐久性を有しない。

- 10 また、ゼオライトの細孔の小さな構造の部分まで、溶液法により金属を担持することは困難である。

かかる従来の問題点に鑑みて、多孔質基材の孔壁表面に、金属を高分散にかつ小さな細孔の部分まで担持することのできる金属担持物の製造方法等を提供すべく、次の発明がなされた。

- 15 即ち、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、

反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆する被覆工程とよりなる超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法で

- 20 ある。

また、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆するという上記超臨界コート工程

- 25 と、

これらを加熱焼成する焼成工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法である。

上記発明において最も注目すべき点は、上記前駆体流体の作製（溶解工程）と、上記の反応による被覆（被覆工程）とよりなる上記超臨界コート工程を行う点で

ある。

また、金属前駆体の量を調整することにより、多孔質基材に高分散に金属を担持するだけでなく、多孔質基材を金属で均一にコートすることも可能である。

- また、コート後基材を除去することにより、基材の形状（例えば、高表面積等）
- 5 を転写した金属を得ることができる。

次に、上記発明の作用効果につき説明する。

上記発明においては、基材に接触させる上記前駆体流体は、超臨界流体を溶媒としている。そのため、上記前駆体流体は、上記基材の微細孔へも容易、かつ迅速に浸入しやすい。

- 10 また、上記発明においては、後述する図17に示すごとく、上記金属が上記多孔質基材の細孔の奥まで担持されるため、金属と基材との相互作用が強く、上記金属の動きが制限される。それ故、金属同志が結合して粒成長するシンタリングが起こりにくい。

それ故、上記発明により得られる金属担持物は、耐久性に優れている。

- 15 次に、上記溶解工程につき説明する。

まず、上記超臨界流体に、例えば金属塩等の金属前駆体を溶解させて金属塩等の前駆体溶液を作製する。

- 上記の超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、i
- 20 so-プロパノール、ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、水アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

- また、金属前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エ
- 25 タノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

また、上記金属前駆体としては、金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の

24

有機酸塩、金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物等の単独、又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

次に、上記被覆工程につき説明する。

- 5 即ち、上記溶解工程で得た前駆体流体を、上記基材に接触させる。上記基材としては、多孔質基材が特に効果大きい。

上記多孔質基材とは、表面に多数の細孔を有する基材をいう。

- このような多孔質基材としては、例えば活性炭等の多孔質炭素、多孔質アルミ
や多孔質タンタル等の多孔質金属、多孔質シリカ、多孔質アルミナ、多孔質アル
10 ミナシリカ、多孔質酸化ルテニウム、多孔質酸化バナジウム、多孔質酸化インジ
ウム、多孔質酸化錫、多孔質酸化ニッケル等の金属および／または半金属の酸化
物からなる多孔体、或いはポリオレフィン、ポリウレタン等の高分子発泡体を用
いることができる。

- 上記の中、特に活性炭や多孔質酸化物は比表面積が高く、金属を多量に分散付
15 着できるので、好ましい。

また、金属前駆体の量を調整することにより、金属を高分散に担持するだけで
なく、金属を均一に多孔質基材にコートすることも可能である。

- 基材に被覆又は担持されたものがまだ金属前駆体である場合には、必要に応じ
てこの後に焼成や光照射等により後処理を施すことにより、金属前駆体を金属に
20 変化させることができる。

次に、上記後処理につき説明する。

即ち、上記被覆工程において、基材に上記前駆体を被覆したものを加熱焼成或
いは光照射する。

- これにより、上記基材に被覆された、金属塩等の上記金属前駆体が金属又は金
25 属酸化物となり、金属担持物が得られる。

また、上記基材に担持させる金属としては、Pd, Pt, Rh, Ru, Ir等
の貴金属、若しくは Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 等の金属酸化物がある。

この場合には、触媒および／または助触媒として使用するのに効果的である。

25

なお、本発明においては、上記の担持成分である金属は、金属単体及び金属酸化物を含む。

また、上記のごとく基材上に形成された金属担持物は、必要に応じて加熱又は溶剤添加等により多孔質基材の一部又は全部を取り除き、上記多孔質基材の微細

5 構造を反映した金属として採取することができる。

以上のごとく、本発明によれば、基材に、金属を高分散にかつ小さな細孔の部分まで担持することのできる金属担持物の製造方法を得ることができる。

また、本発明により得られた金属担持物は、例えば触媒、吸着材、分離材などの用途に用いることができる。

10 次に、上記優れた製造方法を利用して製造した被覆物（金属担持物）としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反
15 応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

また、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反
20 応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆するという超臨界コート工程を行い、次いで、これらを加熱焼成することにより得られることを特徴とする被覆物がある。

25 次に、第7アスペクトとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物として光触媒がある。

従来、におい成分、汚染物質等を吸着し分解する光触媒として、例えば、ガラス基材や金属基材等の表面に TiO_2 等の光触媒成分を担持したものがある。

上記従来の光触媒の製造方法としては、例えば、特開平8-299789号公報には、いわゆるアルコキシド法が開示されている。

26

即ち、まず、アルコールで希釈したチタンアルコキシドを加温された基材表面に噴霧する。これにより、大気中の水分でチタンアルコキシドを加水分解して基材表面に含水二酸化チタン層を形成する。次いで、これを焼成し、更に基材表面から固定化していない TiO_2 を取り除く。これにより、高活性な二酸化チタン

5 光触媒を製造する。

また、特開平8-117596号公報には、二酸化チタン粒子を利用した光触媒の製造方法が開示されている。

即ち、まず、二酸化チタン粒子に水を含浸し、溶剤系塗料に分散後基材に塗布する。次いで、1次乾燥により溶剤を蒸発させた後、更に2次乾燥により上記水を蒸発させることにより、上記基材に二酸化チタン粒子を担持した光触媒を製造する。

しかしながら、上記従来の光触媒の製造方法には以下の問題がある。

即ち、光触媒機能を充分に発揮させるためには、基材としてより高い比表面積を持つものが要求される。

15 かかる高比表面積の基材としては、活性炭や、ゼオライト等の多孔質基材が用いられる。

ところが、上記多孔質基材に TiO_2 等の光触媒成分を担持させる場合、上記のごとく溶液を用いた方法では、上記多孔質基材の細孔に溶液が浸入しない。また、光触媒成分が上記細孔の開口部を塞いだ状態でコートされてしまう。

20 これにより、上記多孔質基材の高比表面積を有効に利用できず、触媒機能を充分に発揮できず、また、上記多孔質基材の吸着機能も低下してしまう。

従って、吸着分子の分解反応効率に優れた光触媒を得ることができない。

また、上記のごとく、細孔の部分に光触媒成分を担持できないため、上記光触媒成分を高分散に担持することが困難である。

25 かかる従来の問題点に鑑みて、多孔質基材に光触媒成分を高分散にかつ小さな細孔の部分まで担持することのできる、触媒反応効率に優れた光触媒の製造方法等を提供すべく、次の発明がなされた。

即ち、上記被覆物は、多孔質基材に光触媒成分を担持してなる光触媒であって、超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流

27

体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質基材に上記前駆体流体を接触させて、上記多孔質基材に光触媒成分を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法にある。

- 5 また、上記被覆工程を行った後に、光触媒を300～700℃で熱処理することが好ましい。

上記の発明において最も注目すべき点は、上記前駆体流体の作製（溶解工程）と、上記の反応による被覆（被覆工程）とよりなる上記超臨界コート工程を行う点である。

次に、本発明の作用効果につき説明する。

- 10 本発明においては、多孔質基材に接触させる上記前駆体流体は、超臨界流体を溶媒としている。そのため、上記前駆体流体は、上記多孔質基材の微細孔へ容易、かつ迅速に浸入しやすい。

即ち、上記光触媒成分は、上記多孔質基材の孔壁表面にまで高分散にかつ小さな細孔の部分まで担持することができる。

- 15 そのため、上記光触媒は、触媒反応効率が高く、また、光触媒成分と多孔質基材との密着性に優れている。

また、本発明においては、後述する図20Cに示すごとく、上記光触媒成分が上記多孔質基材の細孔の奥まで担持されるため、光触媒成分と多孔質基材との相互作用が強く、上記光触媒成分の動きが制限される。それ故、光触媒成分同士が

- 20 結合して粒成長し、シンタリングを発生するという事もない。

それ故、本発明により得られる光触媒は、耐久性にも優れている。

次に、上記溶解工程につき説明する。

まず、上記超臨界流体に例えば金属塩等の光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させて前駆体溶液を作製する。

- 25 上記の超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、i s o -プロパノール、ブタノール、i s o -ブタノール、s e c -ブタノール、t e r t -ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、水アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いる

ことができる。

また、光触媒前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナ

5 として用いることができる。

また、上記光触媒前駆体としては、例えば、チタンイソプロポキシド $\{\text{Ti}(\text{i so-PrO})_4\}$ 、チタン n -ブトキシド $\{\text{Ti}(n\text{-BuO})_4\}$ 、テトラ n -プロピルオルトチタネート $\{\text{Ti}(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4\}$ 、テトラエチルオルトチタネート $\{\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ 、トリエトキシ鉄 $\{\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\}$ 、
10 ペンタイソプロポキシニオブ $\{\text{Nb}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_5\}$ 、テトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\}$ 、ジエトキシ亜鉛 $\{\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}$ 、タングステンヘキサカルボニル $\{\text{W}(\text{CO})_6\}$ 、テトラフェニルスズ $\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\}$ 、 n -オクタン酸銅 $\{\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\}$ 、ジイソプロポキシ銅 $\{\text{Cu}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\}$ 等を用いることができる。

15 次に、上記被覆工程につき説明する。

即ち、上記溶解工程で得た前駆体流体を、上記多孔質基材に接触させ、光触媒成分或いはその前駆体を生成させる。

これにより、上記多孔質基材に光触媒成分或いはその前駆体を被覆した光触媒が得られる。

20 このとき、必要に応じて、加熱処理等を行ない上記光触媒前駆体を光触媒成分に変化させる。

上記多孔質基材とは、表面に多数の細孔を有する基材をいう。

このような多孔質基材としては、例えば活性炭等の多孔質炭素、多孔質アルミ
や多孔質タンタル等の多孔質金属、多孔質シリカ、多孔質アルミナ、多孔質アル
25 ミナシリカ、多孔質酸化ルテニウム、多孔質酸化バナジウム、多孔質酸化インジウム、多孔質酸化錫、多孔質酸化ニッケル等の金属および／または半金属の酸化物からなる多孔体、或いはポリオレフィン、ポリウレタン等の高分子発泡体を用いることができる。

上記の中、特に活性炭や多孔質シリカは比表面積が高く、光触媒成分を多量に

分散付着できるので、好ましい。

また、上記多孔質基材に担持させる光触媒成分としては、 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 NiO 、 Cu_2O 、 SrTiO_3 、 NbO_2 等の金属酸化物、若しくは CdS 、 ZnS 等の金属硫化物であることが好まし

5 い。

この場合には、光触媒活性の高い成分であり、かつ上記多孔質基材との密着性がきわめて高いという利点がある。

また、場合によっては、光触媒として上記金属酸化物、金属硫化物に更に助触媒を添加することもできる。該助触媒としては、 Pt 、 Au 、 Pd 等の貴金属、

10 Ni 、 Fe 、 Nb 等の卑金属が挙げられる。

この場合には、光励起により生ずる電子とホール電荷分離の効率が良い、或いは、複合コンタミ成分に対する光触媒面上での吸着サイトを複数提供する等のため光触媒活性が向上するという利点がある。

また、上記のごとく多孔質基材上に形成された光触媒は、必要に応じて加熱又は溶剤添加等により多孔質基材の一部又は全部を取り除き、上記多孔質基材の微細構造を反映した反応生成物として採取することができる。

以上のごとく、本発明によれば、多孔質基材の孔壁表面に、光触媒成分を高分散にかつ小さな細孔の部分まで担持することのできる、触媒反応効率に優れた光触媒の製造方法を提供することができる。

20 また、本発明により得られた光触媒は、例えば臭い成分、汚染物質等を吸着し分解するものであり、シートファブリック、カーテン、壁紙等に使用することができる。

また、水の分解、 CO_2 の固定化・有用成分への変換等、広く光エネルギーを利用した反応に使用することができる。

25 次に、上記優れた製造方法を利用して製造した被覆物（光触媒）としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、多孔質基材に光触媒成分を担持してなる光触媒であって、

超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質基材に上記前駆体流体

30

を接触させて、上記多孔質基材に光触媒成分を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

また、上記被覆物は、多孔質基材に光触媒成分を担持してなる光触媒であって、超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質基材に上記前駆体流体を接触させて、上記多孔質基材に光触媒成分を被覆するという超臨界コート工程を行い、

次いで、これらを300～700℃で熱処理することにより得られることを特徴とする被覆物がある。

10

次に、第8アспектとして、上記優れた製造方法を利用して得られる被覆物を利用した装置として、色素増感型太陽電池がある。

従来より、図30に示すごとく、色素増感型太陽電池49が知られている。色素増感型太陽電池49は、透明電極495を受光面に配設した酸化物半導体電極492と、これに対向する対向電極493とを有していると共に、スペーサ481により電極間に設けた間隙に電解液494を満たして構成してある。

この従来の色素増感型太陽電池49は、上記透明電極495を透過して酸化物半導体電極492に照射される光499によって、酸化物半導体電極492内において電子を発生させる。そして、酸化物半導体電極492内の電子は、透明電極495に集められ、この透明電極495から取出される。

従来の酸化物半導体電極492は、図31に示すごとく、 TiO_2 等の酸化物半導体微粒子（粒径：nmオーダ）4922を部分的に焼結して多孔質体とし、その表面にルテニウム錯体等の色素4923を配置して構成してある。そして、酸化物半導体電極492において生じた電子は、酸化物半導体電極492間を移動すると共にこれに接触している透明電極495から取出される。この透明電極495は、透明でありかつ導電性を有する特性が要求され、例えば SnO_2 が用いられている。

しかしながら、上記従来の太陽電池49においては、次の問題がある。

即ち、従来の太陽電池49においては、透明性と導電性を併せ持つ透明電極4

31

95が不可欠である。この透明電極495に用いる SnO_2 等は、電気抵抗が大きくかつ、非常に高価である。

上記透明電極495における電気抵抗が大きいという特性は、色素増感型太陽電池49のエネルギー変換効率の低下、及び、得られる電流値の低下等の問題を招いてしまう。

また、透明電極495が高価であることから、色素増感型太陽電池49の低コスト化が非常に困難である。

かかる従来の問題点に鑑みて、大電流が得られ、エネルギー変換効率が高く、かつ、低コストの色素増感型太陽電池を提供すべく、次の発明がなされた。

10 即ち、酸化物半導体電極と、対向電極と、これらの間に介在させた電解液と、上記酸化物半導体電極の受光面に配設した透明板とよりなり、

上記酸化物半導体電極は、導電性を有する中心電極の表面に酸化物半導体を被覆してなる被覆物であると共に、該酸化物半導体の表面には色素を配置してなり、また、上記中心電極より電子を取出すよう構成してあり、

15 かつ、上記酸化物半導体としての被覆物は、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成される製造方法により製造することを特徴とする色素増感型太陽電池にある。

20 上記中心電極としては、導電性を有する種々の材料を適用することができる。例えば、金属、炭素ファイバー等がある。

また、中心電極体の形状としては、網目状、多孔質形状等、種々の形状を適用することができる。特に、線状の中心電極を網目状に設け、これを1層あるいは複数層積層した形状とすることが好ましい。これにより、光の透過性を維持した状態

25 状態で酸化物半導体電極を配置することができる。

また、上記中心電極の表面には、酸化物半導体をコーティングする。この酸化物半導体としては、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、

33

炭素等の比較的電気抵抗の小さい材料を適用することができる。それ故、従来の電気抵抗が大きい透明電極を用いる場合と比べて、高いエネルギー変換効率、及び大電流を容易に得ることができる。

また、上記中心電極から直接電子を取出す構造としたことによって、従来必須であった導電性を有する透明電極が不要となる。そのため、高価な透明電極は、
5 安価な透明板に置き換えることができる。それ故、従来よりも大幅に低コスト化を図ることができる。

また、上記中心電極への上記酸化物半導体のコーティングする方法としては、上記のごとく超臨界コート法を用いる。この超臨界コート法は、上記中心電極の
10 表面に、前駆体を溶解した超臨界流体を付着させ、次いで、上記前駆体を析出させて上記酸化物半導体層を形成することにより行う。

上記超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、*i s o*-プロパノール、ブタノール、*i s o*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t e r t*-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン
15 類、二酸化炭素、水、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

また、上記前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケ
20 トン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

上記前駆体としては、反応後に上記酸化物半導体となりうる物質であって、金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、金属または／および半金属
25 の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物等の単独又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

具体的には、例えば TiO_2 の前駆体として、チタン*n*-ブトキシド (Titanium *n*-butoxide: $Ti [O (CH_2)_3 CH_3]_4$)、チタンイソプロポキシド (Titanium isopropoxide: $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$)、チタンエトキシド (Titanium ethoxide :

$Ti(OCH_2CH_3)_4$ 等を用いることができる。

次に、第9アспектとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物として、色素増感型太陽電池等に用いることができる酸化物半導体電極がある。

5 従来より、後述する図32に示すごとく、色素増感型太陽電池51が知られている。色素増感型太陽電池51は、透明電極55と、受光面520が透明電極55に当接するように配設した酸化物半導体電極52と、これに対向する対向電極53とを有していると共に、スペーサ581により電極間に設けた間隙に電解液54を満たして構成してある。

10 この従来の色素増感型太陽電池51は、上記透明電極55を透過して酸化物半導体電極52に照射される光599によって、酸化物半導体電極52内において電子を発生させる。そして、酸化物半導体電極52内の電子は、透明電極55に集められ、この透明電極55から取出される。

上記酸化物半導体電極52は、後述する図33に示すごとく、 TiO_2 等の酸化物半導体微粒子を部分的に焼結して構成した多孔質の電極基体521と、その
15 表面に形成した修飾層522と、さらにその上に配置したルテニウム錯体等の色素523よりなる。

上記修飾層522は、太陽電池のエネルギー変換効率向上を目的として設けられたものであり、 TiO_2 等の酸化物により構成される。この修飾層522の形
20 成は、電極基体521上に四塩化チタン等の水溶液を塗布し、その後熱処理することにより行う。

しかしながら、上記従来の酸化物半導体電極52においては、次の問題がある。

即ち、従来の酸化物半導体電極2における上記修飾層522は、電極基体521上に均一に形成することが困難である。即ち、上記四塩化チタン等の水溶液を
25 電極基体521上に塗布した場合に、水溶液の拡散性や粘度の影響によって、その水溶液が電極基体521の細孔等を閉塞し奥深い内部にまで浸入しない。そのため、熱処理後に得られる修飾層522も電極基体521の細孔等の内部には形成されず、不均一な状態となってしまう。それ故、修飾層522によるエネルギー変換効率向上効果は十分ではなかった。

35

かかる従来の問題点に鑑みて、電極基体の細孔等の内部まで修飾層を形成することができ、エネルギー変換効率に優れた、酸化物半導体電極等を提供すべく、次の発明がなされた。

- 即ち、上記被覆物は、電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成してなる
5 酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該酸化物半導体上に酸化物としての反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法にある。

また、上記被覆物は、電極基体と修飾層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

- 超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体に上記前駆体
15 流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該電極基体上に酸化物としての反応生成物を被覆して上記電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成する超臨界コート工程と、

該修飾層の上に色素を配置させる色素配置工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法にある。

- 20 上記発明において最も注目すべきことは、上記修飾層の形成を、

上記発明において最も注目すべき点は、上記前駆体流体の作製（溶解工程）と、上記の反応による被覆（被覆工程）とよりなる上記超臨界コート工程を行う点である。

- 上記超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチ
25 レン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、is
o-プロパノール、ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、t
ert-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン
類、二酸化炭素、水、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

36

また、上記前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

- 5 上記前駆体としては、金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物等の単独又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。
- 10 具体的には、例えば TiO_2 の前駆体として、チタン n -ブトキシド (Titanium n -butoxide: $Ti [O (CH_2)_3 CH_3]_4$)、チタンイソプロポキシド (Titanium isopropoxide: $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$)、チタンエトキシド (Titanium ethoxide: $Ti (OC_2H_5)_4$) 等を用いることができる。

- また、上記電極基体としては、例えば酸化物半導体の微粒子を部分的に焼結させるなどして多孔質状にしたものを適用することができる。
- 15

- 具体的な材質としては、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) 等
- 20 を用いることができる。

上記修飾層とは、酸化物半導体電極の機能を向上させるために酸化物半導体電極 (第1の酸化物半導体) よりなる電極基体の表面に第2の酸化物半導体として設けるものである。

- この修飾層には、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化
- 25 化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$)、チタン酸バリウム ($BaTiO_3$) 等を適用することができ、上記電極基体と同一ないしは異なる組み合わせをとることができる。

37

上記修飾層は、比表面積が大きいため、後述するごとく色素を配置する場合には、その色素の付着量を向上できる。また、電極基体に比べて不純物が少ないため、色素から電極基体あるいは電極内での電子が移動しやすい。また、電極基体の粒子間の接触面積を増大させるため、電子が移動しやすい。

- 5 また、上記太陽電池用酸化物半導体電極の場合には、上記のごとく、修飾層の表面に色素を配置する。

上記色素としては、例えば、ルテニウム錯体、特にルテニウムビビリジン錯体、フタロシアニン、シアニン、メロシアニン、ポルフィリン、クロロフィル、ピレン、メチレンブルー、チオニン、キサントゲン、クマリン、ローダミン等の金属錯体ないしは有機色素ならびにそれらの誘導体を用いることができる。

また、上記前駆体の酸化物としての析出は、例えば、上記電極基体へ超臨界流体を接触させた後に、超臨界流体を除去して乾燥し、必要ならば熱処理等することにより行うことができる。

また、上記修飾層上への色素の配置は、例えば次のように行うことができる。

- 15 例えばルテニウム錯体等の色素をエタノール等のアルコールやアセトニトリル等の有機溶媒に溶解した溶液に、上記酸化物半導体を浸漬させることにより該色素を吸着させることができる。この際に色素の吸着性能を調整するために溶液を加熱することもできる。

次に、上記発明の作用効果につき説明する。

- 20 本発明においては、上記前駆体を溶解させた超臨界流体を上記電極基体に接触させる。このとき、超臨界流体は、上記のごとく非常に優れた拡散性および粘性を有しているので、多孔質の電極基体における微細孔の内部まで十分に浸入する。また、超臨界流体は、上記のごとく溶解能力にも優れているので、多量の前駆体を溶解した状態で上記微細孔の内部まで浸入する。

- 25 そのため、上記超臨界流体中の前駆体を酸化物として析出させた際には、その酸化物が上記微細孔内も含めて均一に析出する。それ故、電極基体の表面には、非常に均一な状態で修飾層を形成することができる。

そして、さらに太陽電池用酸化物半導体電極の場合には、このような均一な修飾層の上に更に色素を配置することによって、非常に優れた太陽電池用酸化物半

導体電極を得ることができる。

即ち、均一な修飾層の存在によって、上記色素の吸着量を増大させると共に電極全体の電気抵抗値を低減することができる。そのため、電流値の増大、リーク電流の低下等による電圧増大という効果が得られ、高レート特性や、エネルギー

- 5 変換効率を従来よりも大幅に向上させることができる。

また、修飾層に導電性の高い酸化物や開放電圧を高くできる酸化物等を適用することにより、太陽電池の特性を向上させることもできる。

また、上記酸化物半導体電極は、上記太陽電池用酸化物半導体電極の他に、通常の電池、エレクトロクロミック素子や水の光分解用の電極等としても利用する

- 10 ことができる。

次に、上記優れた製造方法を利用して製造した被覆物（酸化物半導体電極）としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成してなる酸化物半導体電極であって、

- 15 超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該酸化物半導体上に酸化物としての反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

- 20 また、上記被覆物は、電極基体と修飾層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該電極基体

- 25 上に酸化物としての反応生成物を被覆して上記電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成するという超臨界コート工程を行い、

その後、該修飾層の上に色素を配置させることにより得られることを特徴とする被覆物がある。

39

次に、第10アспектとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物として上記と別の酸化物半導体電極がある。

従来より、後述する図40に示すごとく、色素増感型太陽電池81が知られている。色素増感型太陽電池81は、透明電極85を受光面820に配設した酸化物半導体電極82と、これに対向する対向電極83とを有していると共に、スペーサ881により電極間に設けた間隙に電解液84を満たして構成してある。

この従来の色素増感型太陽電池81は、上記透明電極85を透過して酸化物半導体電極82に照射される光899によって、酸化物半導体電極82内において電子を発生させる。そして、酸化物半導体電極82内の電子は、透明電極85に集められ、この透明電極85から取出される。

従来の酸化物半導体電極82は、図44に示すごとく、 TiO_2 等の酸化物半導体の微粒子（粒径：nmオーダー）を部分的に焼結させて構成した多孔質の電極基体8921と、その表面に配置したルテニウム錯体等の色素8923とよりなる。

しかしながら、上記従来の酸化物半導体電極82においては、次の問題がある。

即ち、従来の酸化物半導体電極82における電極基体8921は、上記のごとく酸化物半導体の微粒子を部分的に焼結させて多孔質状に構成してある。そのため、これらの微粒子の接触部分あるいは非接触部分において多数の不連続部分が存在する。この不連続部分において電子の移動が制限され、光電流が低下する。

一方、上記微粒子に代えて他の大型の形状の酸化物半導体を用いた場合には、その比表面積が低下し、表面に配置する色素の量が低下してしまう。

それ故、従来の酸化物半導体電極では、エネルギー変換効率の高い太陽電池の作製が困難であった。

かかる従来の問題点に鑑みて、酸化物半導体の比表面積を低下させることなく、電子の移動制限を緩和することができ、エネルギー変換効率に優れた、太陽電池用酸化物半導体電極の製造方法等を提供すべく、次の発明がなされた。

即ち、上記被覆物は、酸化物半導体層からなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接

40

触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法にある。

5 また、上記被覆物は、酸化物半導体層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程と、

10 上記酸化物半導体層の表面に色素を配置する色素配置工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法にある。

上記発明において最も注目すべきことは、上記前駆体流体の作製（溶解工程）と、上記の反応による被覆（被覆工程）とよりなる上記超臨界コート工程を行うことにより上記酸化物半導体層を形成し、次いで上記基材を除去することである。

15 上記高比表面積を有する基材としては、液相ないしは気相中において酸化ないしは溶解などによって除去可能な材料を用いる。例えば、活性炭、高分子透過膜、多孔質酸化物、多孔質金属等、種々の多孔質材料を用いることができる。これらのうち、活性炭は、その後の除去が容易であることなどから、特に好ましい。

20 また、上記基材の比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。上記基材の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、得られる酸化物半導体層の比表面積が小さすぎて、例えば太陽電池用の場合において十分な量の色素を配置することができないおそれがある。

上記基材上への酸化物半導体層の形成は、上記のごとく、上記超臨界コート工程により行う。

25 この超臨界コート工程による方法（以下、超臨界コート法という）は、均一な酸化物半導体層を短時間で形成することができるので、より好ましい。この超臨界コート法は、例えば、上記基材の表面に、前駆体を溶解した超臨界流体を接触させ、次いで、上記前駆体を析出させて上記酸化物半導体層を形成することにより行う。

なお、上記酸化物半導体としては、例えば、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、チタン酸バリウム (BaTiO_3) 等を用いることができる。

上記超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、*is*o-プロパノール、ブタノール、*is*o-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、水、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

また、上記前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

上記前駆体としては、反応後に上記酸化物半導体となりうる物質であって、金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物等の単独又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

具体的には、例えば TiO_2 の前駆体として、チタン*n*-ブトキシド (Titanium *n*-butoxide: $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$)、チタンイソプロポキシド (Titanium isopropoxide: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)、チタンエトキシド (Titanium ethoxide: $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 等を用いることができる。

また、太陽電池用酸化物半導体電極の場合には、上記のごとく、上記修飾層の表面に色素を配置する。

上記色素としては、例えば、ルテニウム錯体、特にルテニウムビビリジン錯体、フタロシアニン、シアニン、メロシアニン、ポルフィリン、クロロフィル、ピレン、メチレンブルー、チオニン、キサントゲン、クマリン、ローダミン等の金属錯

4 2

体ないしは有機色素ならびにそれらの誘導体を用いることができる。

また、上記修飾層の上への色素の配置は次のように行うことができる。

例えばルテニウム錯体等の色素をエタノール等のアルコールやアセトニトリル等の有機溶媒に溶解した溶液に、上記酸化物半導体を浸漬させることにより該色素を吸着させることができる。この際に色素の吸着性能を調整するために溶液を加熱することもできる。

なお、実際に太陽電池用の酸化物半導体電極を作製する場合には、上記酸化物半導体層を多数作製し、これを用いて透明電極上において膜を形成し、更にその上に色素を配置させることが好ましい。これにより、製造工程の合理化を図ることができる。

次に、上記発明の作用効果につき説明する。

上記発明においては、上記の高比表面積を有する基材上において析出又は被覆により酸化物半導体層を形成する。そのため、得られる酸化物半導体層は、基材の表面形状をそのまま転写した高比表面積の形状を有するものとなる。それ故、特に太陽電池用の場合においては、酸化物半導体層の表面には、十分な量の色素を配置することができる。

また、上記酸化物半導体層は、上記のごとく、基材上に酸化物半導体を析出あるいは被覆させて形成する。そして、この酸化物半導体層は、従来の酸化物半導体微粒子に比べて、高比表面積を維持しつつ大幅に酸化物半導体粒子を大型化することができる。そのため、酸化物半導体層は従来の微粒子を部分的に焼結させた場合に比べて、結晶粒界等の電子の移動にかかわる不連続部分がほとんどない状態で形成される。それ故、従来よりも電子の移動をスムーズに行わせることができる。

そして、上記酸化物半導体電極は、上記色素量の確保と、上記電子の移動制限の緩和によって、従来よりも高いエネルギー変換効率を得ることができる。

また、上記酸化物半導体電極は、上記太陽電池用酸化物半導体電極の他に、通常の電池、エレクトロクロミック素子や水の光分解用の電極等としても利用することができる。

次に、上記優れた製造方法を利用して製造した酸化物半導体電極としては、次

4 3

の発明がある。

- 即ち、上記被覆物は、酸化物半導体層からなる酸化物半導体電極であって、
超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接
5 触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

また、上記被覆物は、酸化物半導体層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

- 10 超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程を行い、

- その後、上記酸化物半導体層の表面に色素を配置することにより得られること
15 を特徴とする被覆物がある。

次に、第11アспектとして、上記優れた被覆方法を利用して得られる被覆物としてヒートポンプ用吸着剤等に用いられる吸着剤がある。

- 20 従来より、多孔質固体への蒸気の吸着という作用により液槽からの液体の蒸発を促し、その蒸発潜熱分の冷熱を得るという効果が得られる吸着ヒートポンプの開発が検討されている。また、通常、液体／蒸気の成分については、水が用いられる。

- この吸着ヒートポンプには、水分吸湿性の高い吸着剤が不可欠である。従来の吸着剤としては、活性炭、もしくはその表面にシリカまたはチタニアを担持させたものが知られている。
25

この吸着剤を製造するに当たっては、例えば特開平04-346814号公報に示されているごとく、真空脱気を行った活性炭試料に四塩化ケイ素または四塩化チタン上記を吸着させ、その後、活性炭中に吸着された塩化物の加水分解・脱水縮合を行っていた。

4 4

しかし従来の方法により製造した吸着剤は、必ずしも十分な吸湿特性を発揮しない。特に、吸着ヒートポンプに適用する場合には、広い相対湿度領域において水分吸湿性が高いことが要求される。そのため、従来の製造方法により得られた吸着剤はこの要件を十分に満たすことができず、吸着ヒートポンプ用の吸着剤に適用することはできない。ここで、上記相対湿度とは、気相成分がすべて水蒸気からなる場合における、飽和水蒸気圧 (P_0) と実際の水蒸気圧 (P) との比 (P/P_0) である。

かかる従来の問題点に鑑みて、広い相対湿度領域において水分吸湿性が高いヒートポンプ用吸着剤等に用いられる吸着剤の製造方法等を提供すべく、次の発明がなされた。

即ち、上記被覆物は、吸着剤であって、

超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において吸着剤基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該吸着剤基材上に反応生成物としての親水性物質を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法にある。

本発明において最も注目すべきことは、上記親水性物質の形成を、上記前駆体流体の作製（溶解工程）と、上記の反応による被覆（被覆工程）とよりなる上記超臨界コート工程を用いて行う点である。

上記超臨界流体としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、*iso*-プロパノール、ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、二酸化炭素、水、アンモニア、塩素、クロロホルム、フロン類等を用いることができる。

上記親水性物質としては、シリカ、チタニア、アルミナ、親水性ポリマー、親水性オリゴマー等が挙げられ、それらのうちの少なくとも1種を被覆する。

また、上記前駆体の超臨界流体への溶解度を調整するために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン等のケ

トン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナとして用いることができる。

- 上記前駆体としては、金属または／および半金属のアルコキシド、金属または／および半金属のアセチルアセテート、金属または／および半金属の有機酸塩、
 5 金属または／および半金属の硝酸塩、金属または／および半金属のオキシ塩化物、金属または／および半金属の塩化物、重合性の有機化合物等の単独又は2種以上よりなる混合物を用いることができる。

- 具体的には、例えばチタニア (TiO_2) の前駆体として、チタンn-ブトキシド (Titanium n-butoxide: $\text{Ti} [\text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3]_4$)、チタンイソプロ
 10 ボキシド (Titanium isopropoxide: $\text{Ti} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_4$)、チタンエトキシド (Titanium ethoxide: $\text{Ti} (\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 等を用いることができる。

- また、シリカ (SiO_2) の前駆体としては、シリコンテトラエトキシド (Silicon tetraethoxide: $\text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、シリコンテトラメトキシド (Silicon tetramethoxide: $\text{Si} (\text{OCH}_3)_4$)、シリコンテトライソプロボキシド (Silicon tetraisopropoxide: $\text{Si} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_4$) 等を用いることができる。
 15

また、アルミナ (Al_2O_3) の前駆体としては、アルミニウムトリイソプロボキシド (Aluminium triisopropoxide: $\text{Al} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_3$)、アルミニウムアセチルアセトナート (Aluminium acetylacetonate: $\text{Al} (\text{CH}_3\text{C OCHCOCH}_3)_3$) 等を用いることができる。

- 20 また、上記親水性ポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等がある。そして、その前駆体としては、酢酸ビニル、アクリルアミド等を用いることができる。

- また、上記親水性オリゴマーとしては、例えば、ビニルアルコール、アクリルアミド等の低重合体等がある。そして、その前駆体としては、酢酸ビニル、ア
 25 クリルアミド等を用いることができる。

また、上記吸着剤基材としては、例えば活性炭素が挙げられ、細孔直径が4 nm以下の細孔を有する多孔性炭素材料を用いることが好ましい。

次に、本発明の作用効果につき説明する。

本発明においては、上記前駆体を溶解させた超臨界流体を上記吸着剤基材に接

46

触させる。このとき、超臨界流体は、上記のごとく非常に優れた拡散性および粘性を有しているので、多孔質の吸着剤基材における微細孔の内部まで十分に浸入する。また、超臨界流体は、上記のごとく溶解能力にも優れているので、多量の前駆体を溶解した状態で上記微細孔の内部まで浸入する。

- 5 そのため、上記超臨界流体中の前駆体を反応生成物として析出させた際には、その酸化物が上記微細孔内も含めて均一に析出する。それ故、吸着剤基材の表面には、非常に均一な状態で上記親水性物質の層を形成することができる。

- 10 そして、このようにして得られた吸着剤は、広い相対湿度領域において高い水分吸湿性を示す。それ故、本発明の吸着剤は、例えば、吸着ヒートポンプ用吸着剤として十分に機能することができる。

次に、上記優れた製造方法を利用して製造した被覆物（吸着剤）としては、次の発明がある。

即ち、上記被覆物は、吸着剤であって、

- 15 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において吸着剤基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該吸着剤基材上に反応生成物としての親水性物質を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物がある。

- 20 次に、本発明では、以下のように微細構造を転写することができる。

すなわち、この方法は、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、

- 25 反応開始剤を含有させた構造体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と反応開始剤とを反応させ、該構造体上に反応生成物をコーティングするコーティング工程とを含んで構成されることを特徴とする微細構造転写方法にある。

この方法によれば、構造体の表面に、効率良く反応生成物をコーティングした被覆物質及びこの被覆物質から構造体の一部又は全部を除去し、構造体の微細構造を転写した反応生成物を得ることができる、微細構造転写方法を提供することができる。

47

また、本発明では、基材の形態、形状等を再現することができる。特に、基材の微細構造を再現することができる。

すなわち、この方法は、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、

- 5 反応開始剤を含有させた構造体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と反応開始剤とを反応させ、該構造体上に反応生成物を上記構造体の表面形状に沿うように均一な厚さでコーティングするコート工程とを含んで構成されることを特徴とする微細構造再現方法にある。

- この方法によれば、構造体の表面に、効率良く反応生成物をコーティングした
10 被覆物質及びこの被覆物質から構造体を除去し、構造体の微細構造を再現した反応生成物を得ることができる、微細構造再現方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- 図1は、実施形態例1における、基材としての活性炭の図面代用走査型電子顕
15 微鏡写真（倍率540倍）。

図2は、実施形態例1における、活性炭シリカコート物の図面代用走査型電子顕微鏡写真（倍率2540倍）。

- 図3は、実施形態例1における、活性炭の微細構造をナノオーダーまで反映した、反応生成物としてのシリカの図面代用走査型電子顕微鏡写真（倍率2250
20 倍）。

図4は、実施形態例1における、活性炭の微細構造をナノオーダーまで反映した、反応生成物としてのシリカの図面代用走査型電子顕微鏡写真（倍率4510倍）。

- 図5は、実施形態例1における、活性炭の微細構造をナノオーダーまで反映した、反応生成物としてのシリカの図面代用走査型電子顕微鏡写真（倍率850倍）。
25

図6は、実施形態例1における、活性炭の微細構造をナノオーダーまで反映した、反応生成物としてのチタニアの図面代用走査型電子顕微鏡写真（倍率1090倍）。

図7は、実施形態例1の比較例C1における、活性炭シリカコート物の図面代

用走査型電子顕微鏡写真（倍率500倍）。

図8は、実施形態例1の比較例C1における、反応生成物としてのシリカの図面代用走査型電子顕微鏡写真（倍率560倍）。

図9Aは、実施形態例2の実施例E21における活性炭基材の平面図。

5 図9Bは、実施形態例2の実施例E21における活性炭基材の側面図。

図10は、実施形態例2の実施例E21における導電性多孔質基材－誘電体層－対電極層からなるコンデンサーの表面部分の説明図。

図11は、実施形態例3における導電性多孔質基材－誘電体層－対電極層からなるコンデンサーの製造方法を示すフローチャート。

10 図12は、実施形態例4における導電性多孔質基材－多孔質基材－基材側電極層からなるコンデンサーの製造方法を示すフローチャート。

図13は、実施形態例4における多孔質基材－基材側電極層－誘電体層－対電極層からなるコンデンサーの説明図。

15 図14は、実施形態例5における基材側電極層－誘電体層－対電極層からなるコンデンサーの製造方法を示すフローチャート。

図15は、実施形態例5における基材側電極層－誘電体層－対電極層からなるコンデンサーの説明図。

図16Aは、実施形態例6の貴金属担持触媒の製造方法における、基材を示す説明図。

20 図16Bは、実施形態例6の貴金属担持触媒の製造方法における、貴金属付着工程を行った状態を示す説明図。

図16Cは、実施形態例6の貴金属担持触媒の製造方法における、担体被覆工程を行った状態を示す説明図。

25 図16Dは、実施形態例6の貴金属担持触媒の製造方法における、基材除去工程を行った状態を示す説明図。

図17は、実施形態例8の実施例E81における、多孔質基材の孔壁表面における金属担持物の説明図。

図18は、実施形態例8の実施例E81における、多孔質基材の孔壁表面の説明図。

図19は、実施形態例8の実施例E81における、多孔質基材の孔壁表面に前駆体流体を被覆した状態を表す説明図。

図20Aは、実施形態例9の光触媒の製造方法における、多孔質基材の孔壁表面部分を示す説明図。

5 図20Bは、実施形態例9の光触媒の製造方法における、コート工程後の孔壁表面部分を示す説明図。

図20Cは、実施形態例9の光触媒の製造方法における、光触媒の表面部分を示す説明図。

10 図21は、実施形態例10における、実施例E101と比較例C101の光触媒の転化率比を表す線図。

図22は、実施形態例11における、実施例E111と比較例C111の光触媒の転化率比を表す線図。

図23は、実施形態例13における、実施例E131と比較例C131の光触媒の透過率を表す線図。

15 図24は、実施形態例14における、色素増感型太陽電池の構成を示す説明図。

図25Aは、実施形態例14における、酸化物半導体電極のチタンファイバー網の形状を示す説明図。

図25Bは、実施形態例14における、酸化物半導体電極の要部拡大を示す説明図。

20 図25Cは、図25BのA-A線矢視断面図。

図26は、実施形態例14における、実施例E141の電圧と電流との関係を示す説明図。

図27は、実施形態例14における、実施例E142の電圧と電流との関係を示す説明図。

25 図28は、実施形態例14における、実施例E143の電圧と電流との関係を示す説明図。

図29は、実施形態例14における、比較例C141の電圧と電流との関係を示す説明図。

図30は、実施形態例14の従来例における、色素増感型太陽電池の構成を示

す説明図。

図31は、実施形態例14の従来例における、酸化物半導体電極の構造を示す説明図。

図32は、実施形態例15における、色素増感型太陽電池の構成を示す説明図。

5 図33は、実施形態例15における、酸化物半導体電極の構造を示す説明図。

図34は、実施形態例15における、実施例E151の電圧と電流との関係を示す説明図。

図35は、実施形態例15における、実施例E152の電圧と電流との関係を示す説明図。

10 図36は、実施形態例15における、比較例C151の電圧と電流との関係を示す説明図。

図37は、実施形態例15における、比較例C152の電圧と電流との関係を示す説明図。

15 図38Aは、実施形態例16の酸化物半導体層の製造過程における、基材を示す説明図。

図38Bは、実施形態例16の酸化物半導体層の製造過程における、基材に超臨界流体を接触させた状態を示す説明図。

図38Cは、実施形態例16の酸化物半導体層の製造過程における、酸化物半導体層が形成された状態を示す説明図。

20 図38Dは、実施形態例16の酸化物半導体層の製造過程における、色素を配置した状態を示す説明図。

図39Aは、実施形態例16の酸化物半導体電極の製造過程における、透明電極に酸化物半導体層を配置した状態を示す説明図。

25 図39Bは、実施形態例16の酸化物半導体電極の製造過程における、酸化物半導体層に色素を配置した状態を示す説明図。

図40は、実施形態例16における、色素増感型太陽電池の構成を示す説明図。

図41は、実施形態例16における、実施例E161の電圧と電流との関係を示す説明図。

図42は、実施形態例16における、実施例E162の電圧と電流との関係を

示す説明図。

図43は、実施形態例16における、比較例C161の電圧と電流との関係を示す説明図。

図44は、実施形態例16の従来例における、酸化物半導体電極の構成を示す説明図。

図45は、実施形態例17における、水蒸気吸着等温線を示す説明図。

図46は、実施形態例18における、コート物質の被覆厚みと比表面積との関係を示す特性図。

10 発明を実施するための最良の形態

実施形態例1

本例は、被覆物及び被覆方法に関するものである。

(実施例E1)

反応前駆体としてのテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ を、温度120℃、圧力200気圧の超臨界流体としての二酸化炭素に溶解し、前駆体流体を作成した。

一方、水（反応開始剤）を含有した、基材としての活性炭（比表面積810 m^2/g ）を準備し、該活性炭を上記前駆体流体の中に浸漬した。

これにより、上記前駆体流体を活性炭の微細孔内に浸透させ、活性炭中の水とテトラエトキシシランとを反応させると共に、活性炭の微細孔表面（内壁面）にシリカをコーティングした。このコーティング処理は3時間おこなった。その後、上記活性炭を前駆体流体中から引き揚げ、乾燥し、次いで、空气中、650℃の熱処理により活性炭シリカコート物より活性炭を取り除いた。

活性炭、活性炭シリカコート物及び反応生成物（シリカのみ）の走査型電子顕微鏡写真を図1～図3にそれぞれ示す。

また、窒素吸着により測定した比表面積の値を表1に示す。

図1は、活性炭原料のヤシがらの植物組織に由来する構造を示している。

また、図2は、シリカコート後も微細構造が保たれていることを示している。

また、図3は、活性炭の微細構造を転写したシリカが得られていることを示し

ている。

(実施例E2)

超臨界流体の二酸化炭素に、添加剤（エントレーナ）としてアセトン₅を10重量%混合する以外は実施例E1と同じ条件で反応生成物（シリカのみ）を作製した。

反応生成物（シリカのみ）の走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。

図4より、得られたシリカは活性炭の構造を忠実に転写していることが分かる。

(実施例E3)

超臨界流体である二酸化炭素に、添加剤（エントレーナ）としてエタノールを
10 10重量%混合する以外は実施例E1と同じ条件で反応生成物（シリカのみ）を作製した。

反応生成物（シリカのみ）の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。

図5より、得られたシリカは活性炭の構造を忠実に転写していることが分かる。

(実施例E4)

15 反応前駆体としてテトラブトキシチタン〔 $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ 〕を用い、これを温度160°C、圧力250気圧の超臨界二酸化炭素に溶解し、水を含む基材としての活性炭（比表面積800 m^2/g ）に浸透させた。

活性炭中の水とテトラブトキシチタンとの反応により、活性炭の微細孔表面（内
壁面）にまでチタニア（ TiO_2 ）をコーティングした。

20 このコーティング処理は3時間おこなった。次いで、実施例E1と同様にして、空气中、650°Cの熱処理により活性炭チタニアコート物より活性炭を取り除いた。

反応生成物（チタニアのみ）の走査型電子顕微鏡写真を図6に示す。

図6より、得られたチタニアは活性炭の構造を忠実に転写していることが分
25 かる。

(実施例E5)

基材として、活性炭（比表面積1740 m^2/g ）を用いる以外は実施例E1と同じ条件で反応生成物（シリカのみ）を作製した。窒素吸着による比表面積の測定結果を表1に示す。

(実施例E6)

基材として、活性炭（比表面積 $3120 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いる以外は実施例E1と同じ条件でコーティング処理を行い、活性炭シリカコート物を作製した。窒素吸着による比表面積の測定結果を表1に示す。

5 (実施例E7)

基材として、活性炭（比表面積 $3120 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いる以外は実施例E4と同じ条件でコーティング処理を行い、活性炭チタニアコート物を作製した。窒素吸着による比表面積の測定結果を表1に示す。

(比較例C1)

- 10 水を含有させた活性炭（比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を、 120°C のテトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ に3時間浸漬させた。得られた活性炭シリカコート物及び反応生成物（シリカのみ）の走査型電子顕微鏡写真を図7、図8に示す。窒素吸着により測定した比表面積の値を表1に示す。

- 図7、図8より、コーティングにより活性炭の微細孔が生成したシリカによって閉塞されていることが分かる。
- 15

(表1)

		比表面積 (m^2/g)
実施例E1	活性炭シリカコート物	806
	反応生成物（シリカのみ）	789
実施例E2	反応生成物（シリカのみ）	785
実施例E3	反応生成物（シリカのみ）	790
実施例E4	反応生成物（チタニアのみ）	745
実施例E5	反応生成物（シリカのみ）	1320
実施例E6	活性炭シリカコート物	2070
実施例E7	活性炭チタニアコート物	1820
比較例C1	活性炭シリカコート物	31
	反応生成物（シリカのみ）	6

- 表1及び各図より次のことが分かる。実施例E1～E7では、反応生成物（シリカ、チタニア）をコートした活性炭及び反応生成物（シリカ、チタニア）は、高比表面積を保っており、活性炭の構造を忠実に転写しているが、比較例C1では、シリカコート活性炭及びシリカは、比表面積が著しく低下しており、活性炭の微細構造を転写できていない。
- 20

実施形態例2

本例は、本発明にかかるコンデンサーとしての被覆物に関するものである。

(実施例E21)

フェノール系活性炭粉末 [比表面積 $6.2 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (活性炭の比重0.5, 活性炭の単位重量あたりの比表面積 $3100 \text{ m}^2/\text{g}$)] 70重量部と、フェノール樹脂粉末30重量部との均一混合物を、加圧成形し、突起部を有する直径20mm、厚さ1mmの成形体を得た (図9A, 図9B参照)。

次に、この成形体を窒素雰囲気中800℃で、1時間炭化してC/Cコンポジット (炭素/炭素複合材料) 製活性炭基材を得た。この活性炭基材18は、図9A, 図9Bに示すごとく、円板状のコンデンサー形成用の本体部181と突起部182とよりなる。更に、マスキングのためテフロン製テープを活性炭基材18の突起部182に巻き付けた。

次に、誘電体層形成工程として超臨界コート法を用いた。即ち、チタニア (TiO_2) の反応前駆体であるテトラブトキシチタン [$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$] 1gを、温度120℃、圧力240気圧の超臨界二酸化炭素に溶解し、水を含有した上記活性炭基材を接触させ、活性炭基材表面にチタニアをコートし、非晶質チタニア-活性炭複合体を作製した。

更に、上記突起部182におけるマスキングのテフロンテープを外した後、この複合体を窒素雰囲気下で、1000℃、1時間アニールし、結晶チタニア-活性炭複合体を得た。

次に、以下の超臨界コート法を用いて、対電極層を形成した。

即ち、結晶チタニア-活性炭複合体の突起部に再びマスキングのテフロンテープを巻きつけ、結晶チタニア-活性炭複合体に対して更に水を含有させた。

次に、テトラエトキシ錫 [$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$] 0.06gとトリイソプロポキシインジウム [$\text{In}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$] 0.94gを、エタノールを10重量部を含む超臨界二酸化炭素 (温度120℃、圧力200気圧) に溶解し、上記チタニア-活性炭複合体を接触させ、活性炭上に、チタニア層と非晶質ITO層を積層した多層体を得た。

更に、この多層体から、再び上記マスキングのテフロンテープを取り外した後、

55

窒素雰囲気下で、600℃、1時間アニールし、導電性多孔質基材としての活性炭上に、チタニアからなる誘電体層、ITOからなる対電極層を積層したコンデンサーを得た。

図10は、コンデンサー1における細孔10内の状態を例示したもので、このものは、導電性多孔質基材11の細孔10内に、誘電体層2、更にその上に対電極層33を有している。

(実施例E22)

実施例E21と同様の手法でC/Cコンポジット製活性炭基材を得、更に、マスキングのためテフロン製テープを活性炭基材の突起部に巻き付けた。

10 次に、誘電体層形成工程として超臨界コート法を用いた。

即ち、チタン酸バリウム (BaTiO_3) の反応前駆体であるジイソプロポキシシドバリウム [$\text{Ba}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2$] 0.539gおよびテトライソプロポキシシドチタン [$\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$] 0.600gを、温度250℃、圧力220気圧の超臨界イソプロパノールに溶解した。そして、水を含有した上記活性炭基材を接触させ、活性炭基材表面にチタン酸バリウムをコートし、非晶質チタン酸バリウム-活性炭複合体を作製した。

更に、マスキングのテフロンテープを外した後、この複合体を窒素雰囲気下で、1000℃、1時間アニールし、結晶チタン酸バリウム-活性炭複合体を得た。

最後に、実施例E21と同じ条件で、対電極層を形成し、活性炭上に、チタン酸バリウム誘電体層、ITO電極層を積層したコンデンサーを得た。

(実施例E23)

ジイソプロポキシシドバリウム0.539gの代わりに、ジイソプロポキシシドストロンチウム [$\text{Sr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2$] 0.434gを用いる以外は、実施例E22と同じ条件で、活性炭上に、チタン酸ストロンチウム誘電体層、ITO電極層を積層したコンデンサーを得た。

(実施例E24)

実施例E21において、テトラブトキシチタン [$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$] 1gの代わりに、トリイソプロポキシシドアルミニウム [$\text{Al}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3$] 1gを用いる以外は、実施例E21と同じ条件で、活性炭上に、アルミナ誘電体層、

56

I T O電極を積層したコンデンサーを得た。

(実施例E 25)

実施例E 21において、テトラブトキシチタンのコート後に結晶化させない以外は、実施例E 21と同じ条件で、活性炭上に、チタニア誘電体層、I T O電極
5 を積層したコンデンサーを得た。

(実施例E 26)

フェノール系活性炭繊維の布 [比表面積 $2.4 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (活性炭の比重0.72, 活性炭の単位重量あたりの比表面積 $1740 \text{ m}^2/\text{g}$)] 比表面積
10 $1740 \text{ m}^2/\text{g}$ に、レゾール樹脂からなる液状レジンに10重量部加えてよくなじませた。次に、この繊維布を窒素雰囲気中 800°C 、1時間炭化して活性炭素繊維布基材を得た。

更に、この活性炭素繊維布基材から0.3gを切り取り、その一部をマスキングのためテフロン製テープを被覆した。

次に、チタニア (TiO_2) の反応前駆体であるテトラブトキシチタン1gを、
15 温度 120°C 、圧力240気圧の超臨界二酸化炭素に溶解し、水を含有した上記活性炭素繊維布基材を接触させ、その基材表面にチタニアをコートし、非晶質チタニアー活性炭繊維布複合体を得た。

更に、マスキングのテフロンテープを外した後、この複合体を窒素雰囲気下で、
1000 $^\circ\text{C}$ 、1時間アニールし、結晶チタニアー活性炭繊維布複合体を得た。

次に、この複合体の一部にテフロンテープを被覆し、更に水を含有させた。次に、PtCl₂を、エタノールを10重量部を含む超臨界二酸化炭素 (温度 120°C 、圧力200気圧) に溶解した。そして、上記チタニアー活性炭繊維布複合体を接触させ、活性炭繊維布上に、チタニア層とPtCl₂層を積層した多層体
20 を作製した。

更に、上記多層体から突起部に巻き付けたテフロン製のマスクを外した後、窒素雰囲気中 600°C の熱処理によりPtCl₂を熱分解してPt層とし、活性炭繊維布上に、チタニア誘電体層、Pt電極を積層したコンデンサーを得た。
25

(実施例E 27)

実施例E 21と同様の手法でC/Cコンポジット製活性炭基材を得た。

57

次に、テトラエトキシ錫0.06gとトリイソプロポキシインジウム0.94gを、エタノールを10重量部含む超臨界二酸化炭素（温度120℃、圧力200気圧）に溶解した。そして、水を含有した上記活性炭基材を接触させ反応させた後、窒素雰囲気下で600℃、1時間アニールし、活性炭表面をITO電極層
5 で被覆したITO被覆からなる活性炭-I TO複合体を得た。更に、マスキングのため、テフロン製テープを該複合体の突起部に巻き付けた。

次に、チタニア (TiO_2) の反応前駆体であるテトラブトキシチタン1gを、温度120℃、圧力240気圧の超臨界二酸化炭素に溶解した。そして、水を含有した上記活性炭-I TO複合体を接触させ、ITO表面にチタニアをコートし、
10 活性炭-I TO非晶質チタニア複合体を作製した。

更に、マスキングのテフロンテープを外した後、この複合体を窒素雰囲気下で、1000℃、1時間アニールし、活性炭-I TO-結晶チタニア複合体を得た。

次に、この複合体の突起部に、再びマスキングのテフロンテープを巻つけ、更に水を含有させた。次に、テトラエトキシ錫0.06gとトリイソプロポキシインジウム0.94gを、エタノールを10重量部を含む超臨界二酸化炭素（温度
15 120℃、圧力200気圧）に溶解し、上記活性炭-I TO-結晶チタニア複合体を接触させ、活性炭上に、ITO層、結晶チタニア層、非晶質ITO層を積層した多層体を得た。

更に、この多層体から再びマスキングのテフロンテープを取り外した後、窒素
20 雰囲気下で、600℃、1時間アニールし、活性炭上に、ITO電極、チタニア誘電体層、ITO電極を積層したコンデンサーを得た。

(実施例E28)

実施例E27のコンデンサーを、酸化雰囲気下で、700℃、1時間加熱し、多孔質基材としての活性炭層を取り除き、基材側電極層としてのITO電極、チ
25 タニア誘電体層、対電極層としてのITO電極からなるコンデンサーを得た。

(実施例E29)

テトラエトキシ錫0.06gとトリイソプロポキシインジウム0.94gを、エタノール10重量部を含む超臨界二酸化炭素（温度120℃、圧力200気圧）に溶解し、水を含有させたシリカ（比表面積800 m^2/g ）と接触させ反応さ

58

せ、シリカー非晶ITO複合体を得た。

次に、この複合体に未硬化のエポキシ2重量部を加え、良くなじませた。更に、窒素雰囲気下で800°C、1時間アニールし、ITOの結晶化とエポキシの炭化を進めた。これにより、ITOでコートしたシリカを、エポキシが炭化して生成した炭素で固めた、シリカーITO複合体を得た。更に、マスキングのためテフロン製テープを該複合体の突起部に巻き付けた。

次に、チタニア(TiO_2)の反応前駆体であるテトラブトキシチタン1gを、温度120°C、圧力240気圧の超臨界二酸化炭素に溶解し、水を含有した上記シリカーITO複合体を接触させ、ITO表面にチタニアをコートし、シリカーITO-非晶質チタニア複合体を作製した。

更に、マスキングのテフロンテープを外した後、この複合体を窒素雰囲気下で、1000°C、1時間アニールし、シリカーITO-結晶チタニア複合体を得た。

次に、この複合体の突起部に、再びマスキングのテフロンテープを巻きつけ、更に水を含有させた。次に、テトラエトキシ錫0.06gとトリイソプロポキシインジウム0.94gを、エタノールを10重量部含む超臨界二酸化炭素(温度120°C、圧力200気圧)に溶解し、上記シリカーITO-結晶チタニア複合体を接触させ、シリカ上に、ITO層、結晶チタニア層、非晶質ITO層を積層した多層体を得た。

更に、この多層体から再びマスキングのテフロンテープを取り外した後、窒素雰囲気下で、600°C、1時間アニールし、シリカ上に、ITO電極、チタニア誘電体層、ITO電極を積層したコンデンサーを得た。

(比較例C21)

本比較例は、誘電体層形成工程として液相法を用いた例である。その他は、実施例E21と同じ条件で、コンデンサーを作製した。

25 即ち、実施例E21と同様の手法でC/Cコンポジット製活性炭基材を得た。更に、マスキングのためテフロン製テープを活性炭基材の突起部に巻き付けた。

次に、水を含有した上記活性炭基材を、テトラブトキシチタン1gを含むエタノール溶液に浸漬し、活性炭基材表面にチタニアをコートし、非晶質チタニア活性炭複合体を作製した。処理温度は120°Cとした。

59

更に、マスキングのテフロンテープを外した後、この複合体を窒素雰囲気下で、
1000℃、1時間アニールし、結晶チタニア-活性炭複合体を得た。

最後に、実施例E21と同じ条件で、対電極層を形成し、導電性多孔質基材と
しての活性炭上に、チタニア誘電体層、対電極層としてのITO電極を積層した

5 コンデンサーを得た。

次に、上記実施例E21～E29、及び比較例C21に示した各コンデンサー
において、誘電体層をコートした多孔質基材の比表面積、即ち誘電体層の比表面
積および各コンデンサーの容量を表2に示す。

表2より知られるごとく、液相法を用いた比較例C21では、誘電体層をコー
10 トした多孔質基材の比表面積は、導電性多孔質基材が実施例E21と同じである
にも拘わらず、大幅に減少している（実施例E21と比較）。これは、活性炭の
細孔を誘電体層が塞いだためと思われる。

これに対し、実施例E21～E29では、いずれも大きな比表面積を示した。
これは、細孔を塞ぐことなく、細孔内部までコートできたためと思われる。

15 また、実施例E21～E29は、誘電体層の比表面積が $3.5 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$
³以上と大きいため、コンデンサー容量は 2.3 mAh/g 以上と大きく、比較
例C21に比べて100倍以上のコンデンサー容量を示している。

（表2）誘電体層をコートした多孔質基材の比表面積及びコンデンサー容量

試料	誘電体層をコートした多孔質基材 の比表面積 (m^2/m^3)	コンデンサー容量 (mAh/g)
実施例E21	1.68×10^9	13
実施例E22	1.58×10^9	124
実施例E23	1.60×10^9	25
実施例E24	1.73×10^9	2.3
実施例E25	1.56×10^9	2.8
実施例E26	1.04×10^9	7.5
実施例E27	9.8×10^8	7.1
実施例E28	9.8×10^8	6.4
実施例E29	3.5×10^8	2.6
比較例C21	0.3×10^8	0.02

20 実施形態例3

本例は、図11、上記実施例E21の図10に示すごとく、本発明にかかるコ

60

ンデンサー（被覆物）の製造方法及びそれにより得られたコンデンサーの要部断面状態を示すものである。

- 図11は、図10に示す導電性多孔質基材11－誘電体層2－対電極層33からなるコンデンサーの製造方法を示すフローチャートである。これにより、上記
- 5 図10に示したとき表面を有するコンデンサー1が得られる。このものは、例えば上記実施例E21に対応する。

実施形態例4

- 本例は、図12、図13に示すごとく、本発明にかかるコンデンサーの他の製造方法及びそれにより得られたコンデンサーの要部断面状態を示すものである。
- 10

図12は、図13に示す多孔質基材11－基材側電極層32－誘電体層2－対電極層33からなるコンデンサーの製造方法を示すフローチャートである。これにより、上記図13に示したとき表面を有するコンデンサー10が得られる。このものは、例えば上記実施例E27に対応する。

15

実施形態例5

本例は、図14、図15に示すごとく、本発明にかかるコンデンサーの更に他の製造方法及びそれにより得られたコンデンサーの要部断面状態を示すものである。

- 20 図14は、図15に示す、基材側電極層32－誘電体層2－対電極層33からなるコンデンサーの製造方法を示すフローチャートである。これにより、上記図15に示したとき表面を有するコンデンサー100が得られる。このものは、例えば上記実施例E28に対応する。

25 実施形態例6

本例は、貴金属担持触媒としての被覆物に関するものであり、図16A～図16Dを用いて説明する。

本例の製造方法は、基材61の表面611に貴金属62を分散付着させる貴金属付着工程（図16A、図16B）と、該貴金属62の上に担体物質63を被覆

61

する担体被覆工程（図16B、図16C）と、その後、上記基材61を除去する基材除去工程（図16C、図16D）とを行なう。

これにより、上記担体物質63に上記貴金属62を担持してなる貴金属担持触媒620を得る（図16D）。

- 5 本例によれば、基材61の表面611に貴金属62を分散付着させるため、貴金属62は粒子サイズの小さい触媒成分として高分散配置される。そして、その上に担体物質63が被覆される。そのため、貴金属62は、担体物質63の表面に、略均一に、密度高く、粒状に高分散された状態にある。それ故、貴金属担持触媒は触媒活性が高い。
- 10 また、図16Dに示すごとく、貴金属2の粒子の後方部分が担体物質63に埋め込まれた状態にあるため、貴金属62と担体物質63との相互作用が強く、貴金属62の動きが制限される。それ故、貴金属62同士が結合して粒成長する、シンタリングの抑制効果が大きい。それ故、本例より得られた貴金属担持触媒620は、耐久性に優れている。

15

実施形態例7

次に、実施形態例6についての実施例及び比較例につき説明する。

(実施例E71)

- 20 本実施例は、貴金属付着工程及び担体被覆工程を、超臨界コート法により行なった。

即ち、高圧反応器内において、基材としての活性炭素繊維（大阪瓦斯、リノベスA）の存在下で、貴金属の反応前駆体としての白金ジアセチルアセトナト錯体 $\{Pt(acac)_2\}$ を溶解したアセトン溶液（0.7g/l）を、超臨界二酸化炭素（150°C、345atm）に溶解させた。

- 25 この状態で3時間保持した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾燥し、前駆体Aを得た（貴金属付着工程）。

次に、上記の前駆体Aの存在下で、反応前駆体としての担体物質原料のテトラエチルオルトシリケート（TEOS）2mlを超臨界二酸化炭素（150°C、345atm）に溶解させた。この状態で3時間保持した。

62

その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した（担体被覆工程）。

その後、室温で10時間乾燥した後、空气中、600℃で2時間熱処理を施し、上記多孔質基材を除去すると共に上記TEOSを酸化してSiO₂からなる担体物質とした（基材除去工程）。

- 5 また、上記加熱により、上記白金ジアセチルアセトナト錯体は触媒成分としてのPtとなる。

これにより、SiO₂の担体物質にPtを担持した貴金属担持触媒を得た。

（実施例E72）

- 本実施例は、貴金属付着工程は超臨界コート法を、担体被覆工程は溶液浸漬法
10 を用いた。

- 実施例E71と同様に、活性炭素繊維（大阪瓦斯 リノベスA）の存在下で、白金ジアセチルアセトナト錯体 {Pt (acac)₂↓} の溶解したアセトン溶液（0.7g/l）を超臨界二酸化炭素（150℃、345atm）に溶解させた。この状態で3時間保持した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後
15 に、室温で10時間乾燥し、前駆体Aを得た（貴金属付着工程）。

次に、前駆体Aをテトラエチルオルトシリケート（TEOS）に室温で浸漬した。次いで、ろ過することにより余剰のTEOSを取り除いた後、室温で10時間乾燥した。次いで、空气中、600℃で2時間熱処理を施し、実施例E71と同様の、SiO₂担体にPtを担持した貴金属担持触媒を得た。

- 20 （比較例C71）

シリカからなる多孔体1gに、該多孔体120gに対してPtが2gになるように、ジニトロジアンミン白金塩水溶液を定量して加え、1時間、室温で攪拌した後、加熱し、蒸発乾固した。

- それを空气中、500℃で2時間熱処理を施し、上記白金塩をPtとなし、上
25 記多孔体にPtを担持した貴金属担持触媒を得た。

『評価法』

上記各貴金属担持触媒について、空气中、900℃で5時間、加熱処理することにより、耐久試験を行った。

そして、それぞれのPtの粒径をX線回折により求めた。その結果を表3に示

す。

(表3)

試料	初期のPt粒径	耐久後のPt粒径
実施例E71	感度以下	20nm
実施例E72	感度以下	30nm
比較例C71	感度以下	110nm

上記表3より知られるごとく、耐久試験前における触媒成分としてのPtは、いずれの貴金属担持触媒においても、X線回折によって感知できる大きさ以下の微細粒径であった。

しかし、上記耐久試験後においては、比較例C71では粒成長のためにPt粒径が110nmと大きくなっている。これに対して、本例にかかる実施例E71、72においては、粒成長が極めて少ないことが分る。

10 実施形態例8

本例は、金属担持物としての被覆物に関するものである。

(実施例E81)

まず、金属前駆体としての白金ジアセチルアセトナト錯体 {Pt (acac)₂} 3.36×10^{-2} gを溶解した、前駆体流体としてのアセトン溶液5mlを用意した。

一方、図18に示すごとく、微細な細孔を含めた細孔710を持つ多孔質基材711を用意した。

次いで、1gの上記多孔質基材711の存在下で、上記アセトン溶液5mlを、超臨界二酸化炭素 (150°C, 345 atm) に溶解させた (溶解工程)。その状態で3時間保持することにより、図19に示すごとく、上記多孔質基材711の孔壁表面7111にまで上記前駆体流体を接触させ、金属前駆体72を被覆した (コート工程)。

その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾燥後、空气中において500°Cで2時間熱処理を施した (焼成工程)。これにより、上記前駆体流体中の金属前駆体72である白金ジアセチルアセトナト錯体がPt金属

64

3に変化し、図17に示す、実施例E81の金属担持物71を得た。

即ち、上記金属担持物71は、多孔質基材711の孔壁表面7111にPt金属73を担持してなる。

なお、上記Pt金属は、上記多孔質基材120gに対して2g担持されている。

5 (実施例E82)

まず、金属前駆体としての二塩化白金 $\{PtCl_2\}$ $2.27 \times 10^{-2}g$ を溶解した、前駆体流体としてのメタノール溶液5mlを用意した。

一方、実施例E81で用いたものと同様の多孔質基材711を用意した(図18)。

- 10 次いで、多孔質基材1gの存在下で、上記メタノール溶液5mlを、超臨界二酸化炭素(150°C, 345 atm)に溶解させた。その状態で3時間保持することにより、上記多孔質基材711の孔壁表面7111に上記前駆体流体を被覆した(図19)。

- その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、実施例E81と同条件で乾燥、熱処理を行なった。これにより、上記前駆体流体中の金属前駆体2である二塩化白金がPt金属3に変化し、多孔質基材711の孔壁表面7111にPt金属73を担持した、実施例E82の金属担持物71を得た(図17)。
- 15

なお、上記Pt金属は、上記多孔質基材120gに対してPtが2g担持されている。

20 (比較例C81)

- 多孔質基材1gに、該多孔質基材120gに対してPtが2gになるように、ジニトロジアンミン白金塩水溶液を定量して加え、1時間、室温で攪拌した後、加熱し、蒸発乾固した。これを空気中において500°Cで2時間熱処理を施した。これにより、上記、ジニトロジアンミン白金塩がPt金属に変化し、多孔質基材
- 25 の孔壁表面にPt金属を担持して比較例C81の金属担持物を得た。

上記実施例E81、実施例E82、及び比較例C81の金属担持物におけるPt金属の分散性を評価した。

評価方法としては、パルス法を用いてCO吸着量を求めた。そして、そのCO吸着量からPt金属の分散性を評価した。その結果を表4に示す。

65

なお、表4において分散性の値は、Pt金属の平均粒子の大きさ、担体への分散性を示唆する値であり、Pt原子1つにCO分子1つが吸着すると仮定しているため、すべてのPt原子が表面に露出している場合が100%に相当する。

(表4)

試料	Pt金属の分散性
実施例E81	65%
実施例E82	60%
比較例C81	48%

- 5 表4から分かるように、比較例C81では、上記Pt金属の分散性は48%であったのに対し、実施例E81、実施例E82においては、それぞれ65%、60%と高かった。

即ち、上記結果は、本発明にかかる製造方法により得られた金属担持物が、金属を高分散に担持していることを示している。

10

実施形態例9

本例は、光触媒としての被覆物に関するものであり、図20A～図20Cを用いて説明する。

- 15 本例の製造方法は、超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流体を作製する溶解工程と、図20Aに示す多孔質基材911に上記前駆体流体を接触させるコート工程（図20B）とを行なう。

その後、超臨界流体を除去し、乾燥、加熱処理を行なう。これにより、上記光触媒前駆体92を光触媒成分93に変化させ、上記多孔質基材911に光触媒成分93を担持してなる光触媒91を得る（図20C）。

- 20 次に、本例の作用効果につき説明する。

本例においては、多孔質基材911の孔壁表面9111に接触している上記前駆体流体は、超臨界流体を溶媒としている。そのため、上記前駆体流体は、上記多孔質基材911の細孔910へ容易、かつ迅速に浸入しやすい。

- 25 即ち、上記光触媒成分93を、図20Cに示すごとく、上記多孔質基材911の孔壁表面9111に高分散にかつ小さな細孔910の部分まで担持することができる。

66

そのため、上記光触媒91は、触媒反応効率が高く、また、光触媒成分と多孔質基材911との密着性に優れている。

また、上述のごとく、上記光触媒成分93が上記多孔質基材911の細孔910の奥まで担持されるため(図20C)、光触媒成分93と多孔質基材911との相互作用が強く、上記光触媒成分93の動きが制限される。それ故、光触媒成分93同志が結合して粒成長し、シンタリングを発生するということもない。

それ故、本例により得られる光触媒91は、耐久性にも優れている。

実施形態例10

10 次に、実施形態例9についての実施例及び比較例につき説明する。

(実施例E101)

まず、光触媒前駆体としてのチタンイソプロポキシド{Ti(iso-PrO)₄}を溶解したイソプロパノール溶液{3.5mol/l}を用意した。

次いで、多孔質基材としての活性炭素繊維(大阪瓦斯(株)製リノベスA)の存在下で、上記イソプロパノール溶液を超臨界二酸化炭素(150℃, 374atm)に溶解させた(溶解工程)。

この状態で3時間保持することにより、上記活性炭素繊維の孔壁表面にまでTiO₂膜を被覆した(コート工程)。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾燥した。

20 次いで、これを窒素気流下にてそれぞれ300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃で30分熱処理を施した。

これにより、活性炭素繊維上にTiO₂膜を形成した、6種類の実施例E101の光触媒を得た。

(比較例C101)

25 まず、光触媒成分としてのチタンイソプロポキシド{Ti(iso-Pro)₄}を0.1mol/lの濃度で溶解したイソプロパノール溶液を用意した。

次いで、活性炭素繊維(大阪瓦斯(株)製リノベスA)を、上記イソプロパノール溶液に添加して超音波分散した。

これに、攪拌しながら50重量%のイソプロパノール水溶液を添加する。この

67

添加量は、アルコキシドが加水分解する場合と等量の水を含む量である。

次いで、溶媒を乾燥させ、窒素気流下にてそれぞれ300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃で30分熱処理を施し、活性炭素繊維上にTiO₂膜を形成した6種類の比較例C101の光触媒を得た。

- 5 上記のごとく作製した、実施例E101及び比較例C101の光触媒について、触媒機能を比較した。

即ち、上記の各光触媒を円筒形反応器に装着して両端をガラス繊維で終端し、高圧水銀ランプ(500W)で光照射した。

- この状態で、上記円筒形反応器に、アセトアルデヒド含有ガス(アセトアルデ
10 ヒド(100ppm)+O₂(5%) in N₂)を流通させた。

流通後のアセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラムにて測定した。

その結果を、図21に転化率比と熱処理温度との関係として示す。上記転化率比とは、活性炭の転化率に対する各試料の転化率の比をいう。

- また、上記転化率とは、上記アセトアルデヒドを上記円筒形反応器に流通させ
15 反応させたときの、反応前後のアセトアルデヒド濃度の減少率をいう。

図21より、実施例E101の光触媒の転化率は、比較例C101の光触媒の転化率と比較して、大きいことが分かる。

- また、比較例C101の光触媒の場合には、転化率を活性炭の転化率より大きくするためには、熱処理を400~600℃の間で行なう必要があるのに対し、
20 実施例E101の光触媒は、熱処理を300~700℃の間で行なえば、活性炭より大きな転化率を得ることができる。

上記の結果は、本発明によれば、触媒機能に優れた光触媒を得ることができることを示している。

25 実施形態例11

本例は、さらに光触媒としての被覆物に関する実施例及び比較例である。

(実施例E111)

まず、光触媒前駆体としてのチタンn-ブトキシド{Ti(n-BuO₄)}を溶解したn-ブタノール溶液{2.9mol/l}を用意した。

68

次いで、多孔質基材としての活性炭素繊維（大阪瓦斯（株）製リノベスA）の存在下で、上記n-ブタノール溶液を上記超臨界二酸化炭素（150℃、356 atm）に溶解させた。

この状態で3時間保持することにより、上記活性炭素繊維の孔壁表面にまでTiO₂膜を被覆した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾燥した。

次いで、これを窒素気流下にてそれぞれ300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃で30分熱処理を施した。

これにより、活性炭素繊維上にTiO₂膜を形成した、6種類の実施例E111の光触媒を得た。（比較例C111）

まず、TiO₂ソル（石原テクノ製STS01）を、活性炭素繊維（大阪瓦斯（株）製リノベスA）上に塗布した。これを室温で10時間乾燥後、窒素気流下にてそれぞれ300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃で30分熱処理を施した。

これにより、活性炭素繊維上にTiO₂膜を形成した、6種類の比較例C111の光触媒を得た。

上記のごとく作製した、実施例E111及び比較例C111の光触媒について、実施形態例10と同様の方法で触媒機能を比較した。

ただし、本例においては、実施形態例10におけるアセトアルデヒドの代りにアンモニアを用いた。その他は、実施形態例10と同様である。

本例の測定結果を、図22に転化率比と熱処理温度との関係として示す。

図22より、実施形態例10の場合と同様に、実施例E111の光触媒は、比較例C111の光触媒と比較して転化率が大きく、また、広い熱処理温度の範囲で活性炭より大きい転化率を有する光触媒が得られることが分かる。

本例の結果も、本発明によれば、触媒機能に優れた光触媒を得ることができることを示している。

また、上記実施例E101、実施例E111、比較例C101、及び比較例C111の光触媒の外観を目視観察により比較した。

69

その結果、比較例C101、比較例C111の光触媒は、所々に光沢或いは白色がかった部分を有していた。これは、部分的に光触媒成分が凝集していることを示している。

一方、実施例E101、実施例E111の光触媒は、比較例C101、C111の光触媒に見られた所々に光沢或いは白色がかった部分を有することなく、光触媒成分を担持する前の活性炭との差異はなかった。

上記の結果は、本発明によれば、光触媒成分を高分散に担持した光触媒を得ることができることを示している。

10 実施形態例12

本例も、さらに光触媒としての被覆物に関する実施例及び比較例である。

(実施例E121)

まず、光触媒前駆体としてのチタンイソプロポキシド {Ti(iso-PrO)₄} を溶解したイソプロパノール溶液 {3.5mol/l} を用意した。

15 次いで、多孔質基材としてのゼオライト (Mobil社製ZSM-5) の存在下で、上記イソプロパノール溶液を超臨界二酸化炭素 (150°C, 361atm) に溶解させた。

この状態で3時間保持することにより、上記ゼオライトの孔壁表面にまで、TiO₂膜を被覆した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で
20 10時間乾燥した。

次いで、これを窒素気流下にて500°Cで30分熱処理を施した。

これにより、ゼオライト上にTiO₂膜を形成した実施例E121の光触媒を得た。

(比較例C121)

25 まず、光触媒成分としてのチタンイソプロポキシド {Ti(iso-PrO)₄} を0.1mol/lの濃度で溶解したイソプロパノール溶液を用意した。

次いで、ゼオライト (Mobil社製ZSM-5) を、上記イソプロパノール溶液に添加して超音波分散した。

これに、攪拌しながら50重量%のイソプロパノール水溶液を添加する。この

70

添加量は、アルコキシドが加水分解する場合と等量の水を含む量である。

次いで、溶媒を乾燥させ、窒素気流下にて500℃で30分熱処理を施し、ゼオライト上にTiO₂膜を形成した比較例C121の光触媒を得た。

上記のごとく作製した、実施例E121及び比較例C121の光触媒について、

- 5 表5に示すごとく、光触媒成分の多孔質基材への密着性を評価した。

また、上記実施例E101、比較例C101の光触媒についても評価した。

評価方法は、各試料を各々10gずつ500mlビーカーに採取し、各試料入りビーカーに対して超音波を大気中で5分間印加した。このとき、各試料の重量減少が1.0%以上あるか否かで評価した。

- 10 評価結果を表5に示す。表5において、○は、重量減少が1.0%未満、×は、重量減少が1.0%以上であったことを示す。

(表5)

	多孔質基材	担持方法	密着性
実施例E101	活性炭素繊維	超臨界TiO ₂ コート	○
比較例C101	活性炭素繊維	溶液TiO ₂ コート	×
実施例E121	ゼオライト	超臨界TiO ₂ コート	○
比較例C121	ゼオライト	溶液TiO ₂ コート	×

表5に示すごとく、比較例C101、比較例C121の光触媒の重量減少が共に1.0%以上であるのに対し、実施例E101、実施例E121の光触媒は、

- 15 共に重量減少が1.0%未満であった。

即ち、実施例E101、実施例E121の光触媒は、上記超音波の印加により光触媒成分が殆ど脱落しなかったことを示している。

上記の結果は、本発明によれば、光触媒成分の多孔質基材に対する密着性に優れた光触媒を得ることができることを示している。

20

実施形態例13

本例も、さらに光触媒としての被覆物に関する実施例及び比較例である。

(実施例E131)

- 25 まず、光触媒前駆体としてのチタンイソプロポキシド {Ti(iso-PrO)₄} を溶解したイソプロパノール溶液 {3.5mol/l} を用意した。

次いで、多孔質基材としてのシリカビーズ (粒径5μm) の存在下で、上記イ

71

ソプロパノール溶液を超臨界二酸化炭素 (150°C, 361 atm) に溶解させた。

この状態で3時間保持することにより、上記シリカビーズ表面にTiO₂膜を被覆した。その後、超臨界二酸化炭素を減圧、除去した後に、室温で10時間乾

5 燥した。

次いで、これを窒素気流下にて500°Cで30分熱処理を施した。

これにより、シリカビーズ上にTiO₂膜を形成した実施例E131の光触媒を得た。

(比較例C131)

10 まず、光触媒成分としてのチタンイソプロポキシド {Ti(iso-Pro)₄} を0.1 mol/lの濃度で溶解したイソプロパノール溶液を用意した。

次いで、シリカビーズ (粒径5 μm) を、上記イソプロパノール溶液に添加して超音波分散した。

これに、攪拌しながら50重量%のイソプロパノール水溶液を添加した。この
15 添加量は、アルコキシドが加水分解する場合と等量の水を含む量である。

次いで、溶媒を乾燥させ、窒素気流下にて500°Cで30分熱処理を施し、シリカビーズ上にTiO₂膜を形成した比較例C131の光触媒を得た。

上記のごとく作製した、実施例E131及び比較例C131の光触媒について、光透過性を評価した。

20 上記光透過性の評価は、波長200~700 nmの光の透過率を測定することにより行なった。測定結果を図23に示す。

図23に示すごとく、比較例C131の光触媒の透過率は、76%が限界であるのに対し、実施例E131の光触媒の透過率は、略100%を達成している。

また、比較例C131の光触媒は、約350 nm以下の波長の光はほとんど透過せず、また、透過率が76%に達するのは、波長が400 nmを超える光に限
25 られる。

一方、実施例E131の光触媒は、300 nmを超える波長の光は透過し、約350 nmを超える波長の光の透過率は76%を超える。

即ち、実施例E131の光触媒は光透過性に優れており、そのために、受光面

72

積が大きく、触媒反応効率が向上する。

上記の結果は、本発明によれば、触媒反応効率に優れた光触媒を得ることができることを示している。

5 実施形態例14

本例は、色素増感型太陽電池に関するものであり、図24～図29を用いて説明する。

本例においては、色素増感型太陽電池として、本発明に係る3種類の実施例(E141～E143)と比較例C141とを作製し、その特性を比較した。

- 10 実施例E141～E143の色素増感型太陽電池41は、いずれも、図24に示すごとく、酸化物半導体電極42と、対向電極43と、これらの間に介在させた電解液44と、上記酸化物半導体電極42の受光面420に配設した透明板45とよりなる。

- 15 上記酸化物半導体電極42は、図25A～図25Cに示すごとく、導電性を有する中心電極421の表面に酸化物半導体422をコーティングしてなると共に、該酸化物半導体422の表面に色素423を配置してなる。かつ、色素増感型太陽電池41は、上記中心電極421より電子を取出すよう構成してある。

以下、各実施例E141～E143の製造方法、構成等につき詳説する。

(実施例E141)

- 20 まず、酸化物半導体電極42を作製するに当たっては、図25A～図25Cに示すごとく、中心電極421としての陽極酸化したチタンファイバー網を準備する。このチタンファイバー網421は、約0.1mm径のチタンファイバーを網目状に配列して設けたものである。また、チタンファイバー網の外枠4210もチタンにより構成し、これから電子を取出すように構成してある。

- 25 このチタンファイバー網421の表面への上記酸化物半導体422の形成は、超臨界コート法により行った。

即ち、チタンファイバー網421の存在下において、前駆体としてのチタンイソプロポキシド $\{Ti(iso-PrO)_4\}$ を 3.5 mol/l 溶解させたイソプロパノール溶液を超臨界二酸化炭素 (150°C , 374 atm) に溶解させ

73

た。この状態で3時間保持した。

これにより、上記前駆体を含有した超臨界二酸化炭素は、チタンファイバー網421の表面に非常に均一に付着した。

その後、超臨界二酸化炭素を減圧・除去した。次いで、室温で10時間乾燥後、
5 温度450°Cの空気気流下において30分間熱処理を施し、チタンファイバー網421上に酸化物半導体422としてのTiO₂膜を形成した。

次に、上記TiO₂膜422上に次のように色素423を配置した。

まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールに、ルテニウム錯体
(*cis*-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-
10 ruthenium(II)を $2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の濃度で溶解させた溶液を調製した。次いで、この溶液に、先述のTiO₂膜422を形成したチタンファイバー網421を24時間浸漬し、色素422としてのルテニウム錯体を吸着させた。これにより、酸化物半導体電極42が得られた。

次いで、図24に示すごとく、上記のようにして作製した酸化物半導体電極4
15 2の受光面420にソーダガラスよりなる透明板45を配設すると共に、酸化物半導体電極42と別途準備した金属プレートよりなる対向電極43(10mm×10mm)との間に、スペーサ481を介在させて間隙を形成した。そして、この間隙に電解液44をしみこませることにより、色素増感型太陽電池41を得た。

20 なお、電解液44は、炭酸エチレン21.14gとアセトニトリル4.0mlの混合溶液にヨウ化テトラ*n*-プロピルアンモニウム (Tetra-*n*-propylammonium Iodide) 3.13gとヨウ素0.18gを溶解したものである。

(実施例E142)

25 実施例E142は、上記実施例E141における、酸化物半導体22形成時の超臨界コート方法における前駆体を変更した例である。

即ち、上記と同様のチタンファイバー網421を準備し、その存在下において、前駆体としてのチタン*n*-ブトキシド {Ti(*n*-BuO)₄} の溶解した*n*-ブタノール溶液 {2.9mol/l} を超臨界二酸化炭素(150°C, 371a

74

t m) に溶解させた。この状態で3時間保持した。

その後、超臨界二酸化炭素を減圧・除去した後に、室温で10時間乾燥した。次いで、温度450°Cの空気気流下において30分間熱処理を施し、チタンファイバー網421上にTiO₂膜422を形成した。

- 5 その他は、実施例E141と同様にして色素増感型太陽電池41を構成した。
(実施例E143)

実施例E143も、上記実施例E143における、酸化物半導体422形成を液相コート方法を用いて行った例である。

- 即ち、まず、チタンイソプロポキシド：イソプロパノール：イオン交換水=2：
10 20：60（モル比）となるように、チタンイソプロポキシド溶液を作製した。
次いで、上記と同様のチタンファイバー網421を準備し、これを上記チタンイソプロポキシド溶液に浸漬し、攪拌しながら18時間室温に保った。この後に、チタンファイバー網421を引き上げて水洗後に室温で10時間乾燥した。次いで、温度450°Cの空気気流下において30分間熱処理を施し、チタンファイバ
15 ー網421上にTiO₂膜46を形成した。

その他は、実施例E141と同様にして色素増感型太陽電池41を構成した。
(比較例C141)

- 比較例C141の酸化物半導体電極49の構成は、上記実施例E141～E143と異なる。即ち、前述した図30、図31に示すごとく、色素増感型太陽電池49は、透明電極495を受光面に配設した酸化物半導体電極492と、これ
20 に対向する対向電極493とを有していると共に、スペーサ481により電極間に設けた間隙に電解液494を満たして構成してある。また、酸化物半導体電極492は、図31に示すごとく、TiO₂粒子を集めて多孔質体とし、その表面に色素4923を配置したものである。

- 25 この比較例C141における酸化物半導体電極492を作製するに当たっては、まず、TiO₂粒子（日本アエロジル製P25）を準備し、これをイオン交換水：アセチルアセトン：界面活性剤（ポリエチレングリコールモノー4-オクチルフェニルエーテル）}=100：2：1（体積比）の溶媒に37.5重量%混ぜてTiO₂含有溶液を作製した。

75

次いで、透明電極495としてのフッ素ドーブ SnO_2 コートガラス（旭硝子製）を準備し、その表面の $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の面積に上記 TiO_2 含有溶液を塗布した。次いで、室温で10時間乾燥した後、温度 450°C の空気気流下において30分間熱処理を施した。これにより、フッ素ドーブ SnO_2 コートガラス

5 495上に、酸化物半導体としての TiO_2 膜492を形成した。

次に、 TiO_2 膜492上に色素493を配置するに当たっては、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールに、ルテニウム錯体を $2.85 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ の濃度で溶解させた溶液を調製し、この溶液に、先述の TiO_2 膜492を形成したフッ素ドーブ SnO_2 コートガラス495を24時間浸漬し、

10 ルテニウム錯体（色素）493を吸着させた。その他は実施例E141と同様にして、酸化物半導体電極49を作製した。

次に、本例においては、各色素増感型太陽電池（E1～E3，C1）の特性を比較した。具体的には、各色素増感型太陽電池に対して、ソーラーシミュレータ（ワコム電創製WXS-85）を用いて、 730W/m^2 の疑似太陽光を照射し、

15 ポテンショスタットで電圧を掃引した際の電圧と電流の関係を測定した。

測定結果を図26～図29に示す。これらの図は、横軸に電圧（V）を、縦軸に電流（mA）をとったものである。また、図26は実施例E141、図27は実施例E142、図28は実施例E143、図29は比較例C141、の結果をそれぞれ示す。

20 また、上記測定結果から、エネルギー変換効率および曲線因子を求めた。エネルギー変換効率は、 $(\text{最大出力} \times 100) / (\text{入射光エネルギー})$ により表される。また、曲線因子は、 $\text{最大出力} / (\text{短絡電流} \times \text{開放電圧})$ により表される。なお、短絡電流は符号S1、開放電圧は符号S2として図26～図29に示してある。

25 また、上記曲線因子は、エネルギー変換効率と同様に、太陽電気の性能を示す指標であってこの値が大きい方が望ましい。

各色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率および曲線因子を表6に示す。

（表6）

項目	エネルギー変換効率 (%)	曲線因子
実施例E141	5.7%	0.71

76

実施例E142	5.4%	0.69
実施例E143	5.3%	0.68
比較例C141	3.0%	0.49

図26～図29、および表6より知られるごとく、本発明にかかる実施例E141～E143は、エネルギー変換効率、曲線因子のいずれにおいても、比較例C141を大きく上回った。これにより、本発明の構成により、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率を高め、大電流が得られることが分かる。

- 5 さらに、本発明品（実施例E141～E143）は、透明電極が不要であるため、従来品（比較品141）よりも大幅にコストダウンを図ることができる。

実施形態例15

- 10 本例は、太陽電池用酸化物半導体電極としての被覆物に関するものであり、図32～図37を用いて説明する。

本例においては、本発明に係る2種類の製造方法（実施例E151、実施例E152）と、比較のための従来の2種類の製造方法（比較例C151、C152）により、それぞれ太陽電池用の酸化物半導体電極を製造した。そして、得られた酸化物半導体電極を用いて色素増感型の太陽電池を構成し、その特性を比較した。

- 15 以下、各実施例E151、E152および比較例C151、C152につき詳説する。

（実施例E151）

- 20 本実施例は、図33に示すごとく、多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体521の表面に、前駆体を溶解した超臨界流体を接触させ、次いで、上記前駆体を酸化物として析出させて上記電極基体表面に修飾層522を形成し、その後、修飾層522の上に色素523を配置させることにより、電極基体521と修飾層522と色素523とからなる、太陽電池用の酸化物半導体電極52を製造した。

- 25 上記電極基体521を作製するに当たっては、まず、TiO₂粒子（日本アエロジル製P25）を準備し、これをイオン交換水：アセチルアセトン：界面活性剤（ポリエチレングリコールモノー4-オクチルフェニルエーテル）＝100：2：1（体積比）の溶媒に37.5重量%混ぜてTiO₂含有溶液を作製した。

次いで、透明電極55としてのフッ素ドーパSnO₂コートガラス（旭硝子製）

77

を準備し、その表面の10mm×10mmの面積に上記TiO₂含有溶液を塗布した。次いで、室温で10時間乾燥した後、温度450℃の空気気流下において30分間熱処理を施した。これにより、フッ素ドーブSnO₂コートガラス上に、多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体521 (TiO₂) が形成された。

- 5 次、電極基体521の存在下において、前駆体としてのチタンイソプロポキシド {Ti (iso-PrO)₄} を3.5mol/l溶解させたイソプロパノール溶液を超臨界二酸化炭素 (150℃, 374 atm) に溶解させた。この状態で3時間保持した。

これにより、上記前駆体を含有した超臨界二酸化炭素は、多孔質の電極基体521の表面に非常に均一に付着した。

その後、超臨界二酸化炭素を減圧・除去した。次いで、室温で10時間乾燥後、温度450℃の空気気流下において30分間熱処理を施した。これにより、電極基体521上には、TiO₂よりなる修飾層522が均一に形成された。

- 15 次、上記TiO₂よりなる修飾層522上に次のように色素523を配置した。

まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールに、ルテニウム錯体 (cis-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)) を $2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の濃度で溶解させた溶液を調製した。次いで、この溶液に、先述の修飾層522を形成した電極基体521を24時間浸漬し、色素522としてのルテニウム錯体を吸着させた。これにより、太陽電池用の酸化物半導体電極52が得られた。

(実施例E152)

実施例E152は、上記実施例E151における、修飾層522形成時の超臨界コート方法における前駆体を変更した例である。

- 25 即ち、上記と同様の電極基体521を作製し、その存在下において、チタンn-ブトキシド {Ti (n-BuO)₄} の溶解したn-ブタノール溶液 {2.9 mol/l} を超臨界二酸化炭素 (150℃, 371 atm) に溶解させた。この状態で3時間保持した。

その後、超臨界二酸化炭素を減圧・除去した後に、室温で10時間乾燥した。

次いで、温度450°Cの空気気流下において30分間熱処理を施し、電極基体521上に修飾層522を形成した。

その他は、実施例E151と同様にして酸化物半導体電極52を作製した。

(比較例C151)

- 5 本比較例C151は、実施例E151における、修飾層522の形成方法を超臨界コート方法ではなく、従来の四塩化チタン水溶液を用いた表面処理方法によって行った例である。

即ち、電極基体521は上記と同様に作製した。次いで、修飾層522の形成に当たっては、上記電極基体521の上に濃度0.2mol/lの四塩化チタン水溶液を50 μ l滴下し、密閉容器中室温で10時間静置して部分的に加水分解させた。その後、未反応の四塩化チタンをイオン交換水で水洗除去した。さらに、温度450°Cの空気気流下において30分間熱処理を施して、TiO₂よりなる修飾層522を形成した。

その他は、実施例E151と同様にして酸化物半導体電極を作製した。

- 15 (比較例C152)

本比較例C152は、実施例E151における修飾層522の形成を省略した例である。

即ち、上記と同様に作製した電極基体521の上に、直接、上記と同様にして色素523を配置した。

- 20 その他は、実施例E151と同様にして酸化物半導体電極を作製した。

次に、上記各製造方法(実施例E151, E152, 比較例C151, C152)により作製した酸化物半導体電極を用いて、色素増感型の太陽電池1を構成した。

図32に示すごとく、透明電極55を外方にして酸化物半導体電極52と別途準備した白金を50Å蒸着させたフッ素ドーブSnO₂コートガラスよりなる対向電極53(10mm×20mm)とを対向させる。また、これらの間には、スペーサ581を介在させて間隙を形成する。そして、この間隙に電解液54をしみこませることにより、色素増感型の太陽電池51を得た。

なお、電解液54は、炭酸エチレン21.14gとアセトニトリル4.0ml

79

の混合溶液にヨウ化テトラ n -プロピルアンモニウム (Tetra- n -propylammonium Iodide) 3.13 gとヨウ素0.18 gを溶解したものである。

次に、本例においては、上記各酸化物半導体電極により構成した色素増感型の
5 太陽電池51の特性を比較した。具体的には、各色素増感型太陽電池51に対して、ソーラーシュミレータ（ワコム電創製WXS-85）を用いて、730W/ m^2 の疑似太陽光を照射し、ポテンシオスタットで電圧を掃引した際の電圧と電流の関係を測定した。

測定結果を図34～図37に示す。これらの図は、横軸に電圧（V）を、縦軸
10 に電流（mA）をとったものである。また、図34は実施例E151、図35は実施例E152、図36は比較例C151、図37は比較例C152、の結果をそれぞれ示す。

また、上記測定結果から、エネルギー変換効率および曲線因子を求めた。エネルギー変換効率は、 $(\text{最大出力} \times 100) / (\text{入射光エネルギー})$ により表され
15 る。また、曲線因子は、 $\text{最大出力} / (\text{短絡電流} \times \text{開放電圧})$ により表される。なお、短絡電流は符号S1、開放電圧は符号S2として図34～図37に示してある。

また、上記曲線因子は、エネルギー変換効率と同様に、太陽電気のパフォーマンスを示す指標であってこの値が大きい方が望ましい。

20 各色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率および曲線因子を表7に示す。

(表7)

項 目	エネルギー変換効率 (%)	曲線因子
実施例E151	5.6%	0.72
実施例E152	5.5%	0.70
比較例C151	4.3%	0.59
比較例C152	3.0%	0.49

図34～図37、および表7より知られるごとく、修飾層を有しない比較例C152は、最もエネルギー変換効率が低い結果となった。また、実施例E151、E152と比較例C151との比較から、単に修飾層を形成するだけでなく、上
25 記の超臨界コート法による修飾層の形成が、エネルギー変換効率や曲線因子を増

大させることができ太陽電池の性能向上に非常に有効であることが分かる。

実施形態例16

本例は、さらに別の太陽電池用酸化物半導体電極としての被覆物に関するもの
5 であり、図38A～図43を用いて説明する。

本例においては、本発明に係る2種類の製造方法（実施例E161、実施例E162）と、比較のための従来の製造方法（比較例C161）により、それぞれ太陽電池用の酸化物半導体電極を製造した。そして、得られた酸化物半導体電極を用いて色素増感型の太陽電池を構成し、その特性を比較した。

10 以下、各実施例E161、E162および比較例C161につき詳説する。
（実施例E161）

本実施例は、図38A～図38Dに示すごとく、高比表面積を有する基材87上に酸化物半導体を析出又は被覆させて酸化物半導体層821を形成し、次いで上記基材87を除去した後に、上記酸化物半導体層821の表面に色素823を
15 配置することにより、酸化物半導体層821と色素823とからなる、太陽電池用の酸化物半導体電極82を得た。

上記酸化物半導体層821を作製するに当たっては、まず、図38Aに示すごとく、上記基材87としての活性炭粉末（大阪瓦斯（株）製M30）を多数準備した。この活性炭粉末は、多孔質材料であって、比表面積が $3100\text{m}^2/\text{g}$ の
20 ものである。

次いで、この活性炭粉末87の存在下において、前駆体としてのチタンイソプロポキシド $\{\text{Ti}(\text{iso-PrO})_4\}$ を 3.5mol/l 溶解させたイソプロパノール溶液を超臨界二酸化炭素（ 150°C 、 374atm ）に溶解させた。そして、この状態で3時間保持した。

25 これにより、図38Bに示すごとく、上記前駆体を含有した超臨界二酸化炭素8210は、多孔質の活性炭粉末87の表面（細孔穴内の壁も含む）に非常に均一に接触した。

その後、超臨界二酸化炭素を減圧・除去した。次いで、室温で10時間乾燥後、温度 570°C の空気気流下において10時間熱処理を施した。これにより、図3

81

8Cに示すごとく、 TiO_2 よりなる高比表面積の酸化物半導体層821が形成されると共に基材87としての活性炭粉末が焼失した。なお、酸化物半導体層821の内部には基材87の焼失跡が中空部8201として残った。

次いで、本例においては、上記 TiO_2 よりなる酸化物半導体層821を、イオン交換水：アセチルアセトン：界面活性剤（ポリエチレングリコールモノー4-
5 オクチルフェニルエーテル）＝100：2：1（体積比）の溶媒に37.5重量%混ぜて TiO_2 含有溶液を作製した。

次いで、透明電極85としてのフッ素ドーブ SnO_2 コートガラス（旭硝子製）を準備し、その表面の10mm×10mmの面積に上記 TiO_2 含有溶液を塗布
10 した。次いで、室温で10時間乾燥した後、温度450°Cの空気気流下において30分間熱処理を施した。これにより、図39Aに示すごとく、透明電極85上に、高比表面積の酸化物半導体層821が配置された。

次に、図38D、図39Bに示すごとく、上記酸化物半導体層821の上に次のように色素823を配置した。

15 まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールに、ルテニウム錯体（*cis*-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)）を $2.85 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の濃度で溶解させた溶液を調製した。次いで、この溶液に、先述の酸化物半導体層21を設けた透明電極を24時間浸漬した。これにより、図38D、図39Bに示すごとく、酸化物半導体層
20 821の表面および内面には、色素823としてのルテニウム錯体が吸着され、太陽電池用の酸化物半導体電極82が得られた。

なお、本例では、上記酸化物半導体層821内部の活性炭粉末87を焼失、除去させた後に、該酸化物半導体層821を上記透明電極85上に配置したが、活性炭粉末87の除去を、透明電極85上への配設後に行っても勿論よい。

25 (実施例E162)

実施例E162は、上記実施例E161における、酸化物半導体層821形成時の超臨界コート方法における前駆体を変更した例である。

即ち、上記と同様の活性炭粉末87を準備し、その存在下において、前駆体としてのチタン*n*-ブトキシド $\{\text{Ti}(\text{n-BuO})_4\}$ の溶解した*n*-ブタノー

82

ル溶液 {2.9 mol/l} を超臨界二酸化炭素 (150°C, 371 atm) に溶解させた。この状態で3時間保持した。

これにより、上記と同様に、前駆体を含有した超臨界二酸化炭素は、多孔質の活性炭粉末87の表面に非常に均一に付着した。

- 5 その後、超臨界二酸化炭素を減圧・除去した後に、室温で10時間乾燥した。次いで、温度570°Cの空気気流下において10時間熱処理を施した。これにより、基材87としての活性炭粉末が焼失し、TiO₂よりなる高比表面積の酸化物半導体層821が多数形成された。

その他は、実施例E161と同様にして酸化物半導体電極82を作製した。

10 (比較例C161)

本比較例C161は、実施例E161における酸化物半導体層821に代えて、多数のTiO₂微粒子を用いた例である。

- 即ち、まず、TiO₂粒子 (日本アエロジル製P25) を準備し、これをイオン交換水：アセチルアセトン：界面活性剤 (ポリエチレングリコールモノー4-
15 オクチルフェニルエーテル) } = 100 : 2 : 1 (体積比) の溶媒に37.5重量%混ぜてTiO₂含有溶液を作製した。

- 次いで、透明電極85としてのフッ素ドーパSnO₂コートガラス (旭硝子製) を準備し、その表面の10mm×10mmの面積に上記TiO₂含有溶液を塗布した。次いで、室温で10時間乾燥した後、温度450°Cの空気気流下において
20 30分間熱処理を施した。これにより、透明電極5上に、TiO₂よりなる電極基体8921 (図44) を形成した。

- 次に、上記電極基体8921上に色素8923を配置するに当たっては、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールに、ルテニウム錯体を2.85
×10⁻⁴ mol/lの濃度で溶解させた溶液を調製し、この溶液に、先述の電
25 極基体821を設けた透明電極85を24時間浸漬し、ルテニウム錯体 (色素) 83を吸着させた。その他は実施例E161と同様にして、酸化物半導体電極82を作製した。

次に、上記各製造方法 (実施例E161, E162, 比較例C161) により作製した酸化物半導体電極を用いて、色素増感型の太陽電池1を構成した。

83

- 図40に示すごとく、透明電極5を外方にして酸化物半導体電極2と別途準備した白金を50Å蒸着したフッ素ドーパSnO₂コートガラスよりなる対向電極83(10mm×20mm)とを対向させる。また、これらの間には、スペーサ881を介在させて間隙を形成する。そして、この間隙に電解液84をしみこませることにより、色素増感型の太陽電池81を得た。

なお、電解液84は、炭酸エチレン21.14gとアセトニトリル4.0mlの混合溶液にヨウ化テトラ-n-プロピルアンモニウム (Tetra-n-propylammonium Iodide) 3.13gとヨウ素0.18gを溶解したものである。

- 次に、本例においては、上記各酸化物半導体電極により構成した色素増感型の太陽電池81の特性を比較した。具体的には、各色素増感型太陽電池81に対して、ソーラーシュミレータ(ワコム電創製WXS-85)を用いて、730W/m²の疑似太陽光を照射し、ポテンシヨスタットで電圧を掃引した際の電圧と電流の関係を測定した。

- 測定結果を図41～図43に示す。これらの図は、横軸に電圧(V)を、縦軸に電流(mA)をとったものである。また、図41は実施例E161、図42は実施例E162、図43は比較例C161、の結果をそれぞれ示す。

- また、上記測定結果から、エネルギー変換効率および曲線因子を求めた。エネルギー変換率は、(最大出力×100)/(入射光エネルギー)により表される。また、曲線因子は、最大出力/(短絡電流×開放電圧)により表される。なお、短絡電流は符号S1、開放電圧は符号S2として図41～図43に示してある。

また、上記曲線因子は、エネルギー変換効率と同様に、太陽電気の性能を示す指標であってこの値が大きい方が望ましい。

- 各色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率および曲線因子を表8に示す。

(表8)

項 目	エネルギー変換効率 (%)	曲線因子
実施例E161	5.7%	0.73
実施例E162	5.5%	0.72
比較例C161	3.0%	0.49

- 図41～図43, および表8より知られるごとく, 上記本発明の製造方法により製造した酸化物半導体電極(実施例E161, E162)は, 従来の方法により作製した酸化物半導体電極(比較例C161)に比べて, エネルギー変換効率や曲線因子を増大させることができ太陽電池の性能が大きく向上することが分かる。

実施形態例17

本例は, ヒートポンプ用吸着剤としての被覆物に関するものであり, 図45を用いて説明する。

- 10 本例においては, 本発明に係る製造方法(実施例E171)と, 比較のための従来の製造方法(比較例C171)により, それぞれヒートポンプ用吸着剤を製造した。そして, 得られたヒートポンプ用吸着剤の特性を比較した。

以下, 実施例E171および比較例C171につき詳説する。

(実施例E171)

- 15 本実施例は, 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と, 反応開始剤の存在下において吸着剤基材に上記前駆体流体を接触させて, 上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ, 該吸着剤基材上に反応生成物としてのシリカを被覆する被覆工程とよりなる, いわゆる超臨界コート法によりヒートポンプ用吸着剤(被覆物)を得た。

- 20 具体的には, まず, 被覆材であるシリカの原料としてテトラエトキシシラン(Tetraethoxysilane) 3gを準備し, これを超臨界流体である二酸化炭素に溶解させて前駆体流体を作製した。

- 一方, 吸着剤基材としては, 活性炭素繊維(大阪瓦斯(株)製A20)) 1gを準備した。また, 上記反応開始剤としては, 活性炭表面に吸着した水および活性炭表面のOH基を用いた。

そして, 上記前駆体流体, 吸着剤基材, 反応開始剤をオートクレーブ中に導入し, 温度120℃, 圧力7MPaの条件下で2時間反応させた。

次いで, 反応後に乾燥させることにより, 全体量を100重量%として, 20重量%のシリカを表面に担持した吸着剤基材よりなる本実施例のヒートポンプ用

吸着剤が得られた。

(比較例C171)

本比較例としては、上記と同じ吸着剤基材(大阪瓦斯(株)製A20)をそのまま用いた。即ち、吸着剤基材の表面にはシリカを担持させなかった。

- 5 次に、得られた実施例E171及び比較例C171の吸着剤を用いて、水蒸気吸着等温線の測定を行った。その結果を図45に示す。同図は、横軸に相対湿度(%)を、縦軸に吸湿率(%)をとったものである。また、ここでいう相対湿度は、気相成分が全て水蒸気からなる場合の飽和水蒸気圧(P_0)と、実際の水蒸気圧(P)との比(P/P_0)、吸湿率は相対湿度90%時の水分吸着量を基準
- 10 とした値である。

図45より知られるごとく、実施例E171は比較例C171に比べて吸湿時の相対湿度が低湿度側へとシフトした。このことから、実施例E171の製造方法は、ヒートポンプ用吸着剤として要求される吸湿特性の向上に対して非常に有効であることが分かる。

- 15 なお、本例では、シリカの担持量を、20重量%とした。これは、上記吸着剤基材(A20)の場合にその全表面を被覆することができる量だからである。即ち、上記A20を吸着剤基材として用いる限りは、20重量%以上のシリカを担持させることが好ましい。一方、シリカの担持量が多すぎる場合には、吸着剤基材の細孔を閉塞するおそれがある。そのため、200重量%以下が好ましい。

20

実施形態例18

本例においては、上述した種々の被覆物を製造する方法の別の実施例につき、比較例と共に説明する。

- 25 下記の実施例E181~E184は、いずれも、基材表面にコート物質を50nm以下の厚さで被覆するものである。なお、被覆後において上記基材を除去することも可能である。以下、これらを具体的に説明する。

(実施例E181)

シリカ(SiO_2)の反応前駆体であるテトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ 3mlを、温度104℃、圧力231気圧の超臨界二酸化炭素に溶解し、

86

水を担持した活性炭（比表面積 $1781\text{m}^2/\text{g}$ ） 1.0g に接触させ、活性炭表面にシリカ（ SiO_2 ）を被覆し、活性炭-シリカ（ SiO_2 ）複合体を作製し、空气中 750°C で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

（実施例E182）

- 5 シリカ（ SiO_2 ）の反応前駆体であるテトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ 3ml を、エタノール 20ml に溶解し、 102°C で加熱し、水を担持した活性炭（比表面積 $1781\text{m}^2/\text{g}$ ） 1.0g に接触させ、活性炭表面にシリカ（ SiO_2 ）を被覆し、活性炭-シリカ（ SiO_2 ）複合体を作製し、空气中 750°C で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

- 10 （実施例E183）

テトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ の代わりにテトラ n -ブトキシチタン $\{\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\}$ 3ml を用い、温度 131°C 、圧力 254 気圧の超臨界二酸化炭素に溶解し、水を担持した活性炭（比表面積 $1745\text{m}^2/\text{g}$ ） 1.0g に接触させることにより、活性炭の微細孔表面（壁面）にまでチタニア（ TiO_2 ）を被覆し、活性炭-チタニア（ TiO_2 ）複合体を作製し、空气中 750°C で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

（実施例E184）

- 20 テトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ の代わりにイソプロポキシアルミニウム $\{\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\}$ 3.0g を用い、イソプロパノール 20ml に溶解し、 113°C で加熱し、水を担持した活性炭（比表面積 $1745\text{m}^2/\text{g}$ ） 1.0g に接触させ、活性炭表面にアルミナ（ Al_2O_3 ）を被覆し、活性炭-アルミナ（ Al_2O_3 ）複合体を作製し、空气中 750°C で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

（比較例C181）

- 25 シリカ（ SiO_2 ）の反応前駆体であるテトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ 20ml を、 102°C で加熱し、水を担持した活性炭（比表面積 $1781\text{m}^2/\text{g}$ ） 1.0g に接触させ、活性炭表面にシリカ（ SiO_2 ）を被覆し、活性炭-シリカ（ SiO_2 ）複合体を作製し、空气中 750°C で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

(比較例C182)

- 比較例C181でテトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ の代わりにテトラn-ブトキシチタン $\{\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\}$ 20mlを用い、130℃で加熱し、水を担持した活性炭(比表面積 $1781\text{m}^2/\text{g}$) 1.0gに接触させ、
- 5 活性炭表面にチタニア(TiO_2)を被覆し、活性炭-チタニア(TiO_2)複合体を作製し、空气中750℃で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

(比較例C183)

- 比較例C181でテトラエトキシシラン $\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\}$ の代わりにトリ-sec-ブトキシアルミニウム $\{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3\}$ 20
- 10 mlを用い、115℃で加熱し、水を担持した活性炭(比表面積 $1745\text{m}^2/\text{g}$) 1.0gに接触させ、活性炭表面にアルミナ(Al_2O_3)を被覆し、活性炭-アルミナ(Al_2O_3)複合体を作製し、空气中750℃で10時間熱処理し、活性炭を除去した。

- 次に、上記実験例E181~E184、比較例C181~C183の被覆物に
- 15 ついて、上記コート物質の被覆厚みと比表面積とを測定し、表9に示した。

コート物質の被覆厚みとは、被覆前、被覆後の活性炭の窒素吸着による細孔分布の測定結果から以下の算出式によりもとめた。

$$\text{算出式} \cdots t = (a - b) / 2$$

- ; a = (被覆前の活性炭の細孔分布のピーク) mm, b = (被覆後の活性炭の細
- 20 孔分布のピーク) mm

コート物質の比表面積は、窒素吸着によりB. E. T. (Brunauer, Emmett, Teller) 法により測定した。

(表9)

	コート物質	厚み (nm)	比表面積 (m^2/g)
実施例E181	シリカ	1	1321
実施例E182	シリカ	15	1352
実施例E183	チタニア	2	311
実施例E184	シリカ	5	879
比較例C181	アルミナ	63	231
比較例C182	シリカ	88	3
比較例C183	アルミナ	78	16

88

同表より、実施例E181～E184の被覆物は、基材である活性炭と同程度の高い比表面積を有し、ナノオーダーまで基材の形態を反映した表面構造となった。

一方、比較例C181～C183の場合には、比表面積の値が著しく小さく、生成したシリカが基材の孔を塞ぎ、基材内部まで浸透しなかった。

- 5 なお、未処理のシリカ、チタニア、アルミナの通常の比表面積は、それぞれ数百 m^2/g 、50～60 m^2/g 、200～300 m^2/g である。

次に、上記実施例E181～E184、比較例C181～C183の被覆物についてのコート物質の被覆厚みと比表面積とを、図46に示すグラフにプロットした。

- 10 図46より明らかなように、コート物質の被覆厚み30nmを境にして被覆厚みが厚くなると、比表面積が急激に減少し、活性炭の微細な形状が転写されないことがわかった。

請求の範囲

1. 微細な細孔を有する基材と、該基材の表面形状に沿うと共に上記細孔の内部まで被覆された反応生成物質とよりなることを特徴とする被覆物。
- 5 2. 微細な細孔を有する基材の表面形状に沿うと共に上記細孔の内部まで被覆された反応生成物質よりなり、かつ、上記基材の少なくとも一部は除去されていることを特徴とする被覆物。
3. 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記
- 10 反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。
4. 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記
- 15 反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程と、
上記基材の少なくとも一部を除去する除去工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。
5. 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記
- 20 反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物。
6. 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記
- 25 反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行い、
次いで、上記基材の少なくとも一部を除去することにより得られることを特徴とする被覆物。
7. 請求の範囲第1において、上記被覆物はコンデンサーであって、上記基材としての導電性多孔質基材と、第1の上記反応生成物質としての誘電体層と、第2

90

の上記反応生成物質としての対電極層とよりなり、

かつ、上記誘電体層の比表面積は $1 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする被覆物。

8. 請求の範囲第2において、上記被覆物はコンデンサーであって、第1の上記
5 反応生成物質としての基材側電極層と、第2の上記反応生成物質としての誘電体層と、第3の上記反応生成物質としての対電極層とよりなり、

かつ、上記誘電体層の比表面積は $1 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上であることを特徴とする被覆物。

9. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、導電性多孔質基材と誘電体層と対
10 電極層とよりなるコンデンサーであって、

導電性多孔質基材の表面に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を被覆する対電極層形成工程とを行ない、

かつ、上記誘電体層形成工程と上記対電極層形成工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法。

- 15 10. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、多孔質基材と基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程とを行ない、

- 20 かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法。

11. 請求の範囲第4において、上記被覆物は、基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

- 25 多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程と、上記多孔質基材を除去する除去工程を行ない、

かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成

9 1

工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法。

12. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、導電性多孔質基材と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

- 5 導電性多孔質基材の表面に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を被覆する対電極層形成工程とを行ない、

かつ、上記誘電体層形成工程と上記対電極層形成工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

13. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、多孔質基材と基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

10 多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程とを行ない、

- 15 かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

14. 請求の範囲第6において、上記被覆物は、基材側電極層と誘電体層と対電極層とよりなるコンデンサーであって、

- 20 多孔質基材の表面に基材側電極層を形成する基材側電極層形成工程と、該基材側電極層の上に誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、該誘電体層の上に対電極層を形成する対電極層形成工程と、上記多孔質基材を除去する除去工程を行ない、

- 25 かつ、上記基材側電極層形成工程、上記誘電体層形成工程、上記対電極層形成工程のうちの少なくとも1つは、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

15. 請求の範囲第4において、上記被覆物は、担体物質に触媒成分を担持してなる触媒であって、

基材の表面に触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程と、
該触媒成分の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、

92

その後、上記基材を除去する基材除去工程とを行ない、

かつ、上記触媒成分付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法。

16. 請求の範囲第4において、上記被覆物は、担体物質に貴金属を担持してなる貴金属担持触媒であって、

多孔質基材の孔壁表面に触媒成分としての貴金属を分散付着させる貴金属付着工程と、

該貴金属の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、

その後、上記多孔質基材を除去する基材除去工程とを行ない、

- 10 かつ、上記貴金属付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことを特徴とする被覆物の製造方法。

17. 請求の範囲第6において、上記被覆物は、担体物質に触媒成分を担持してなる触媒であって、

基材の表面に触媒成分を分散付着させる触媒成分付着工程と、

- 15 該触媒成分の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、

その後、上記基材を除去する基材除去工程とを行ない、

かつ、上記触媒成分付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

18. 請求の範囲第6において、上記被覆物は、担体物質に貴金属を担持してなる貴金属担持触媒であって、

多孔質基材の孔壁表面に触媒成分としての貴金属を分散付着させる貴金属付着工程と、

該貴金属の上に担体物質を被覆する担体被覆工程と、

その後、上記多孔質基材を除去する基材除去工程とを行ない、

- 25 かつ、上記貴金属付着工程と上記担体被覆工程の少なくとも一方は、上記超臨界コート工程により行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

19. 請求項3において、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製する溶解工程と、

9 3

反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆する被覆工程とよりなる超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

20. 請求項3において、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物
5 であって、

超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆するという上記超臨界コート工程と、

- 10 これらを加熱焼成する焼成工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

21. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

- 15 超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

22. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、基材に金属を担持してなる金属担持物であって、

- 20 超臨界流体に金属前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記金属前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に金属を被覆するという超臨界コート工程を行い、次いで、これらを加熱焼成することにより得られることを特徴とする被覆物。

23. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、多孔質基材に光触媒成分を担持
25 してなる光触媒であって、

超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質基材に上記前駆体流体を接触させて、上記多孔質基材に光触媒成分を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

94

24. 請求の範囲第23において、上記被覆工程を行った後に、光触媒を300～700℃で熱処理することを特徴とする被覆物の製造方法。

25. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、多孔質基材に光触媒成分を担持してなる光触媒であって、

- 5 超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質基材に上記前駆体流体を接触させて、上記多孔質基材に光触媒成分を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

26. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、多孔質基材に光触媒成分を担持してなる光触媒であって、

超臨界流体に光触媒成分を形成するための光触媒前駆体を溶解させた前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質基材に上記前駆体流体を接触させて、上記多孔質基材に光触媒成分を被覆するという超臨界コート工程を行い、

- 15 次いで、これらを300～700℃で熱処理することにより得られることを特徴とする被覆物。

27. 酸化物半導体電極と、対向電極と、これらの間に介在させた電解液と、上記酸化物半導体電極の受光面に配設した透明板とよりなり、

- 20 上記酸化物半導体電極は、導電性を有する中心電極の表面に酸化物半導体を被覆してなる被覆物であると共に、該酸化物半導体の表面には色素を配置してなり、また、上記中心電極より電子を取出すよう構成してあり、

- かつ、上記酸化物半導体としての被覆物は、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に
25 反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成される製造方法により製造することを特徴とする色素増感型太陽電池。

28. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成してなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反

9 5

応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該酸化物半導体上に酸化物としての反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

- 5 29. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、電極基体と修飾層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該電極基体
10 上に酸化物としての反応生成物を被覆して上記電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成する超臨界コート工程と、

該修飾層の上に色素を配置させる色素配置工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

30. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、電極基体表面の少なくとも一部
15 に修飾層を形成してなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該酸化物半導体上に酸化物としての反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られること
20 を特徴とする被覆物。

31. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、電極基体と修飾層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

- 超臨界流体に修飾層の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において多孔質の酸化物半導体よりなる電極基体に上記前駆体
25 流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該電極基体上に酸化物としての反応生成物を被覆して上記電極基体表面の少なくとも一部に修飾層を形成するという超臨界コート工程を行い、

その後、該修飾層の上に色素を配置させることにより得られることを特徴とする被覆物。

32. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、酸化物半導体層からなる酸化物半導体電極であって、

超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

33. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、酸化物半導体層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

10 超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程と、

上記酸化物半導体層の表面に色素を配置する色素配置工程とを含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

34. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、酸化物半導体層からなる酸化物半導体電極であって、

20 超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

35. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、酸化物半導体層と色素とからなる酸化物半導体電極であって、

25 超臨界流体に酸化物半導体の反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において高比表面積を有する基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に酸化物半導体を被覆するという超臨界コート工程を行い、

その後、上記酸化物半導体層の表面に色素を配置することにより得られること

を特徴とする被覆物。

36. 請求の範囲第3において、上記被覆物は、吸着剤であって、

超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において吸着剤基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と

- 5 上記反応開始剤とを反応させ、該吸着剤基材上に反応生成物としての親水性物質を被覆するという超臨界コート工程を含んで構成されることを特徴とする被覆物の製造方法。

37. 請求の範囲第5において、上記被覆物は、吸着剤であって、

- 10 超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において吸着剤基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該吸着剤基材上に反応生成物としての親水性物質を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする被覆物。

- 15 38. 微細な細孔を有する基材の上記細孔を含む表面形状に沿うように形成して得た反応生成物からなり、上記基材の表面形状を再現してなることを特徴とする表面形状再現材料。

- 20 39. 請求の範囲第38において、上記反応生成物は、超臨界流体に反応前駆体を溶解して前駆体流体を作製し、次いで、反応開始剤の存在下において基材に上記前駆体流体を接触させて、上記反応前駆体と上記反応開始剤とを反応させ、該基材上に反応生成物を被覆するという超臨界コート工程を行うことにより得られることを特徴とする表面形状再現材料。

図 1

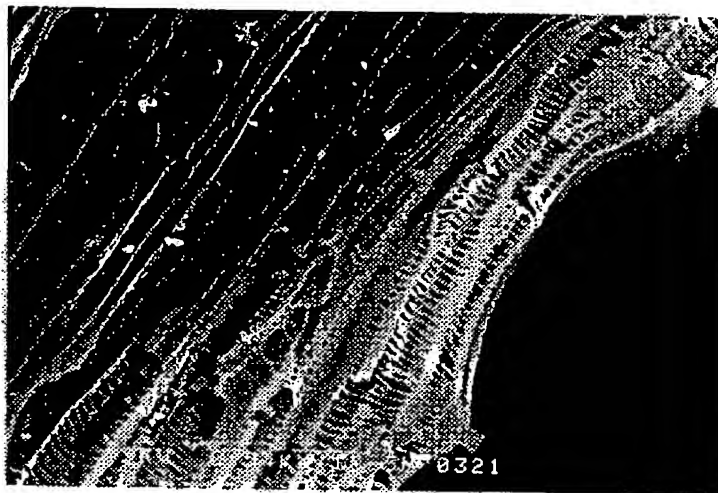


図 2

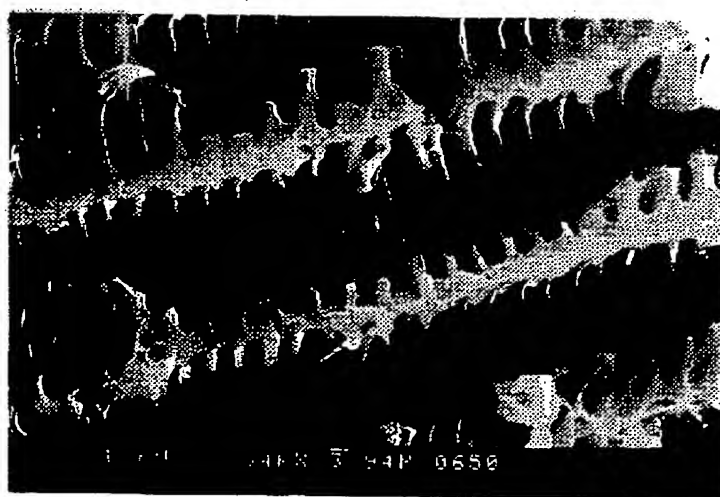


図 3

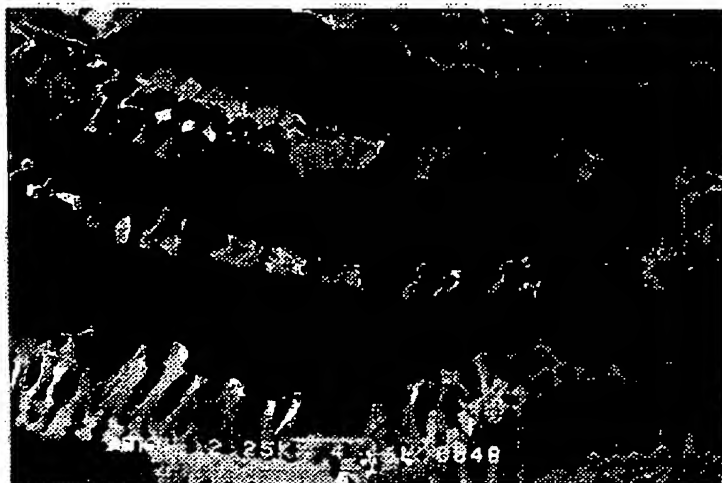


図 4

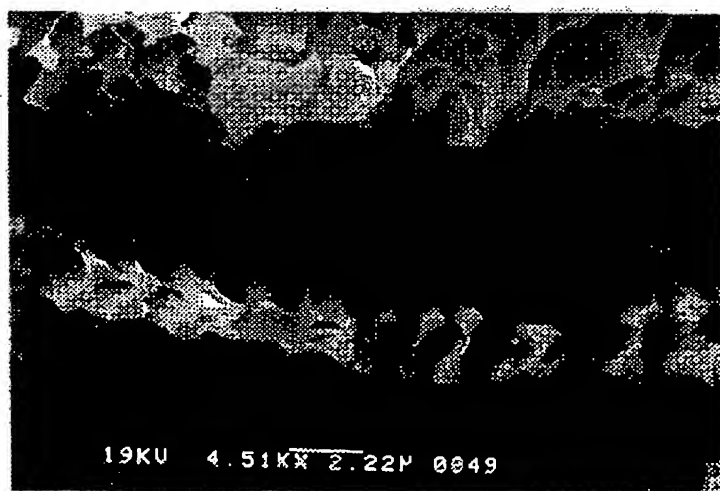


図 5

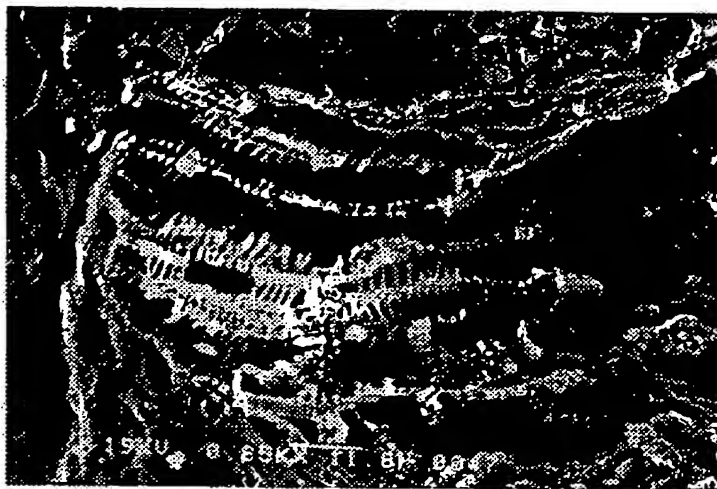


図 6

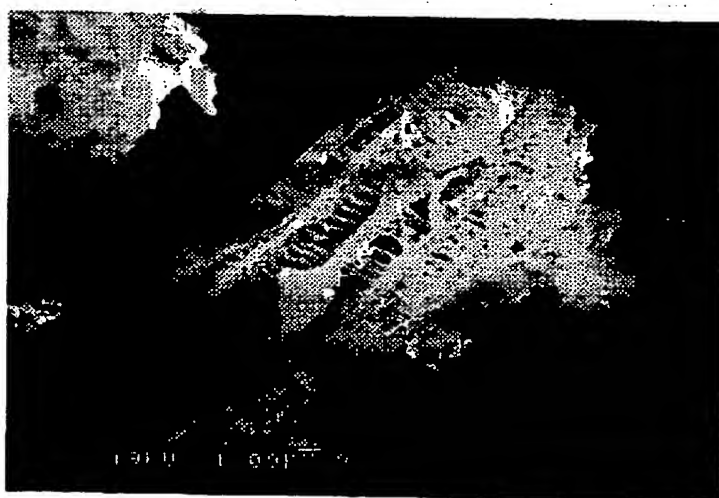


図 7

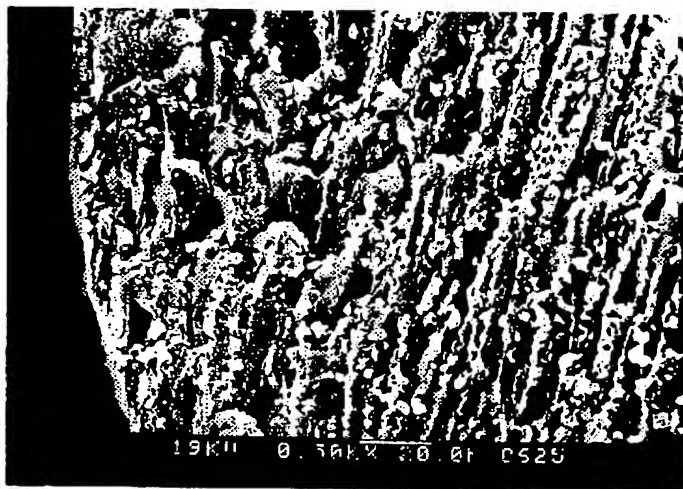


図 8

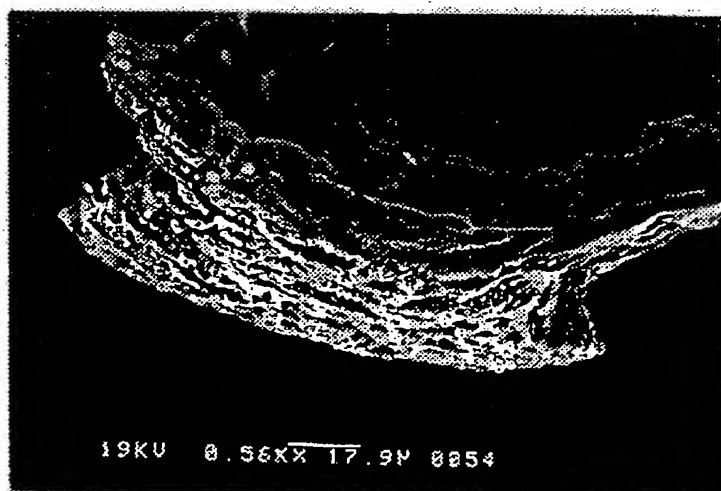


図 9 A

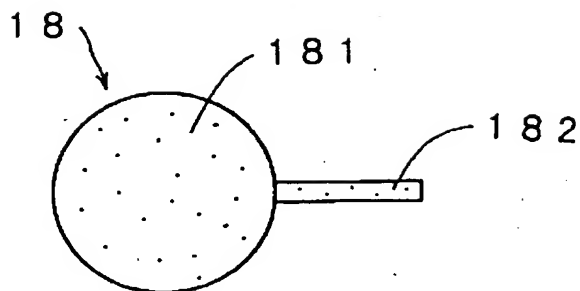


図 9 B

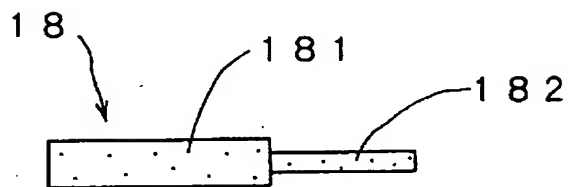


図 10

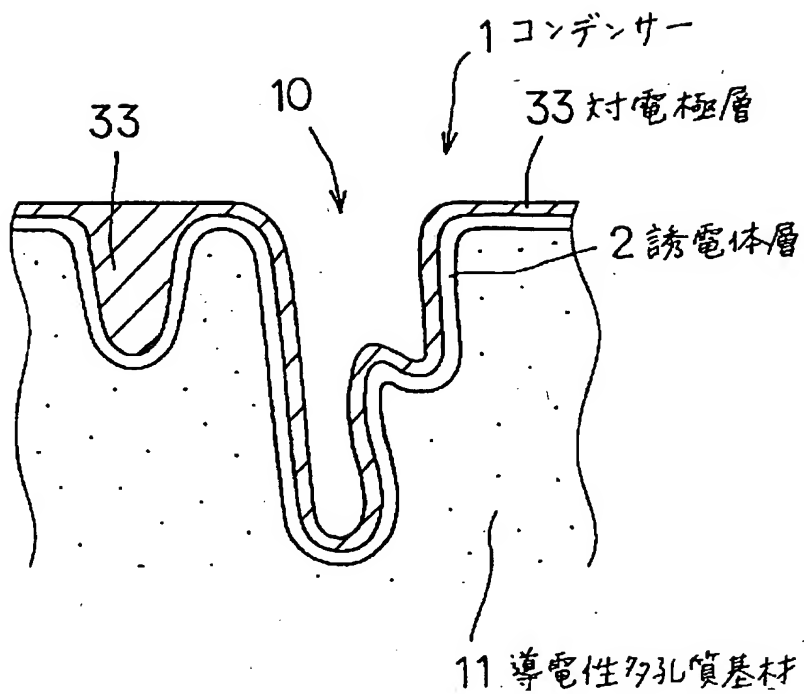
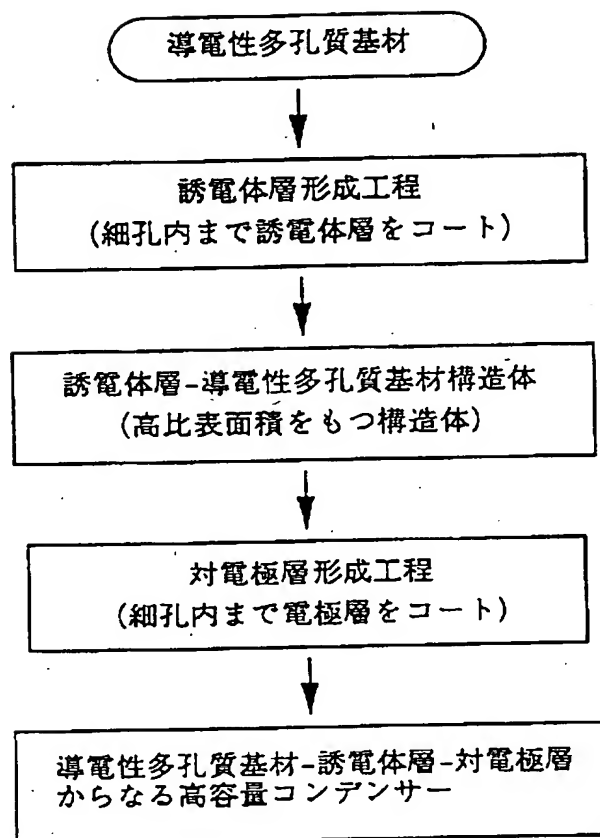
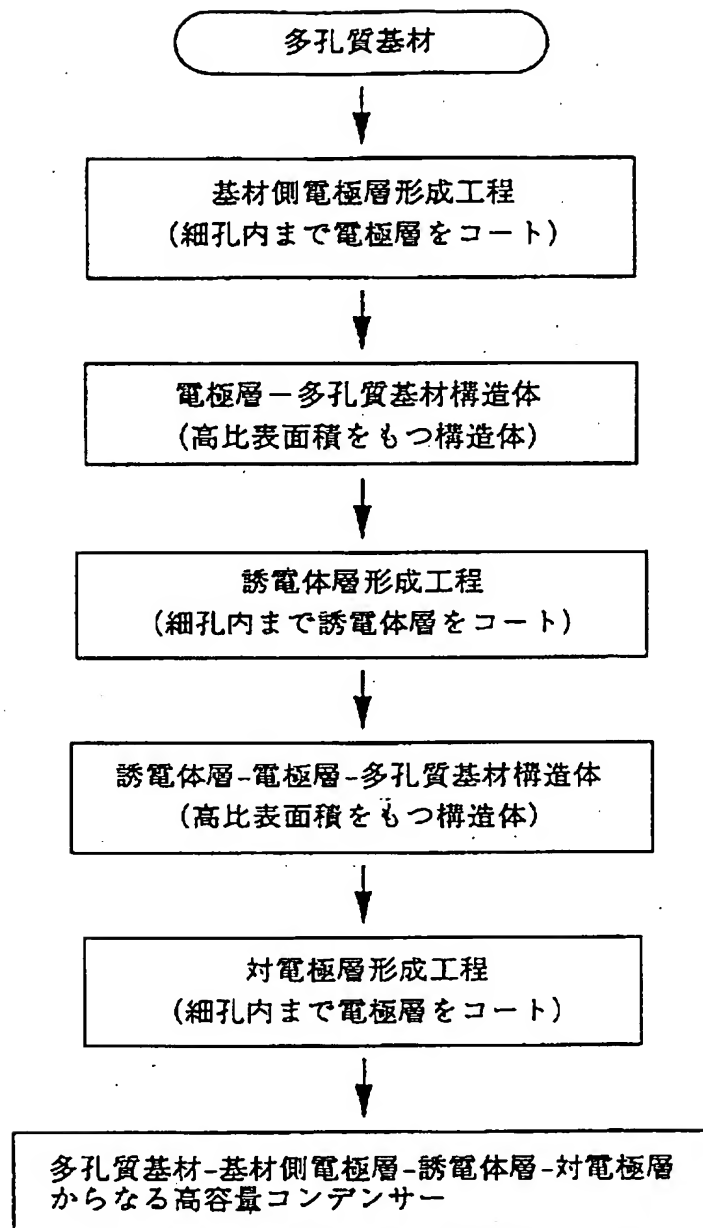


図 1 1



8 / 4 2

図 1 2



☒ 1 3

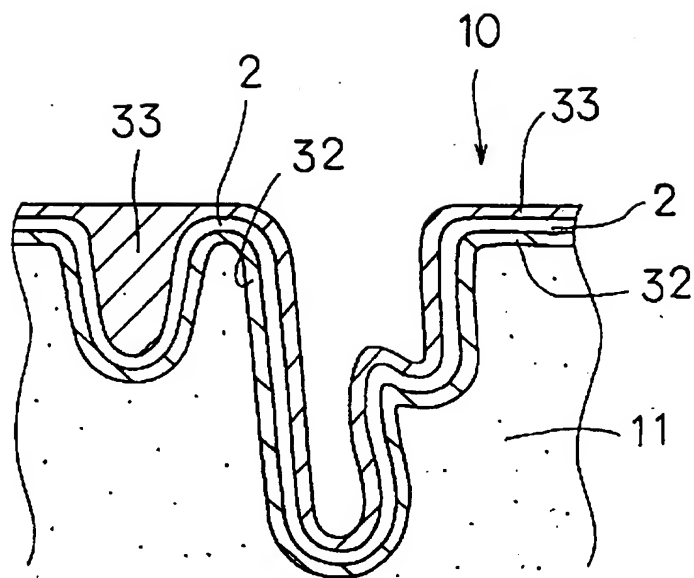


図 14

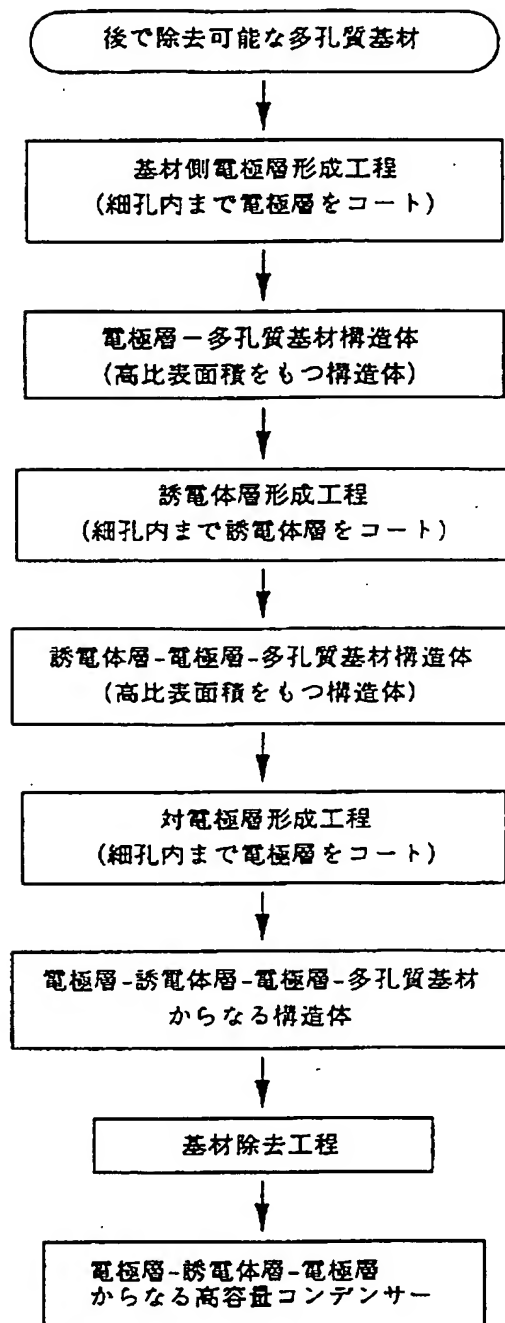
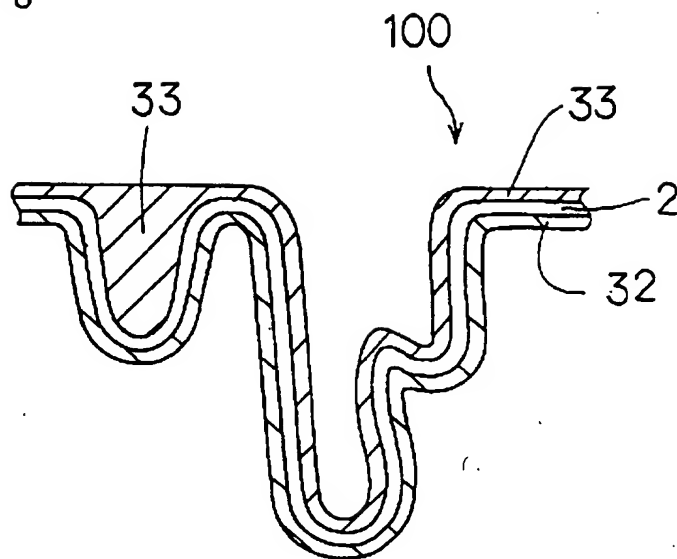


FIG 15



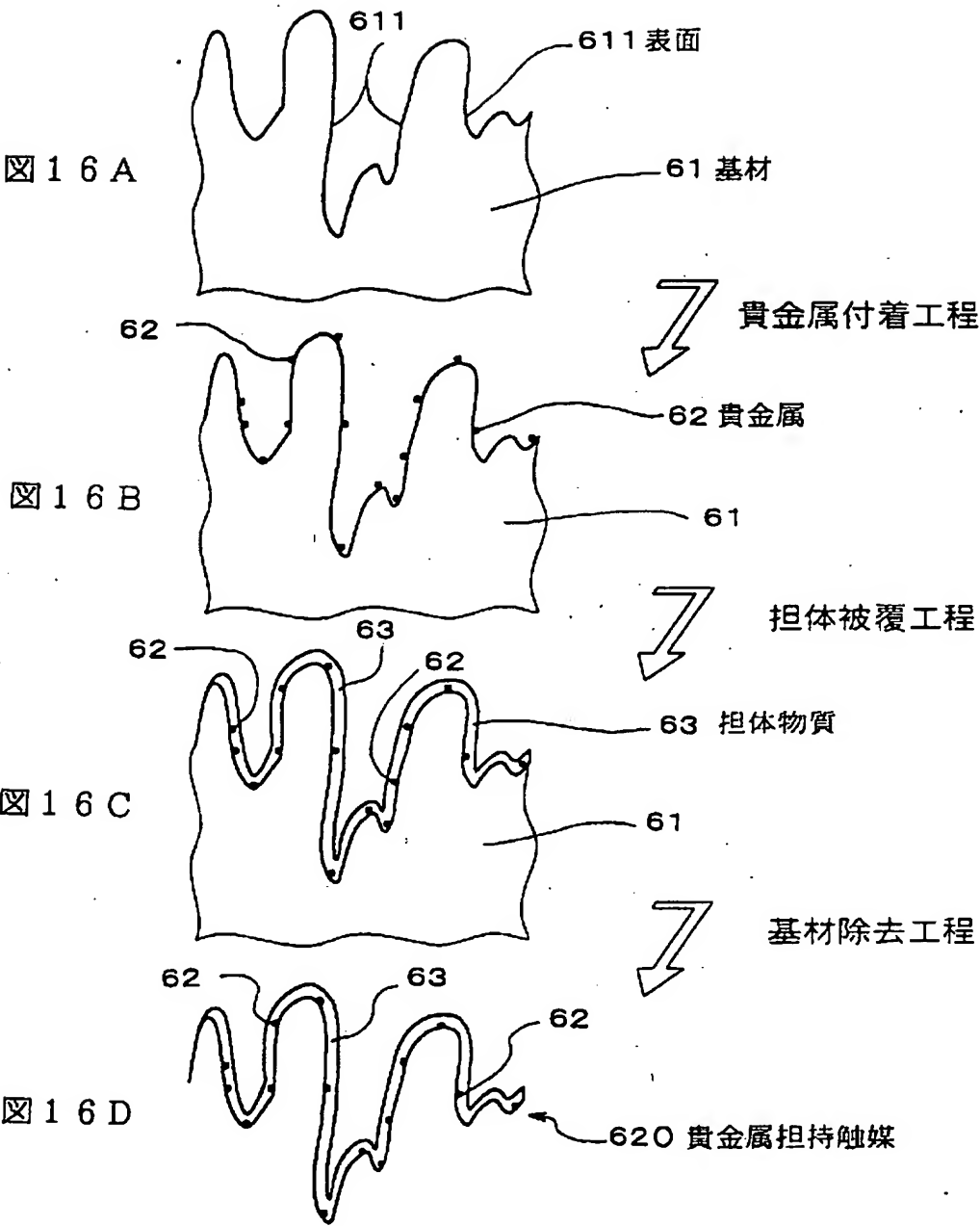


図 1 7

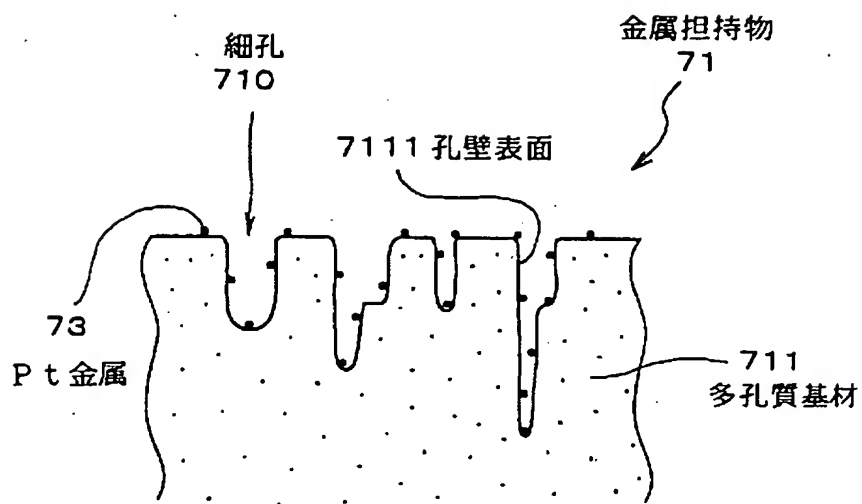
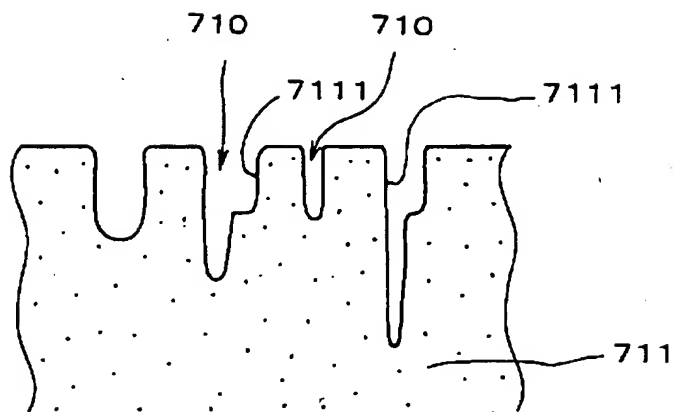
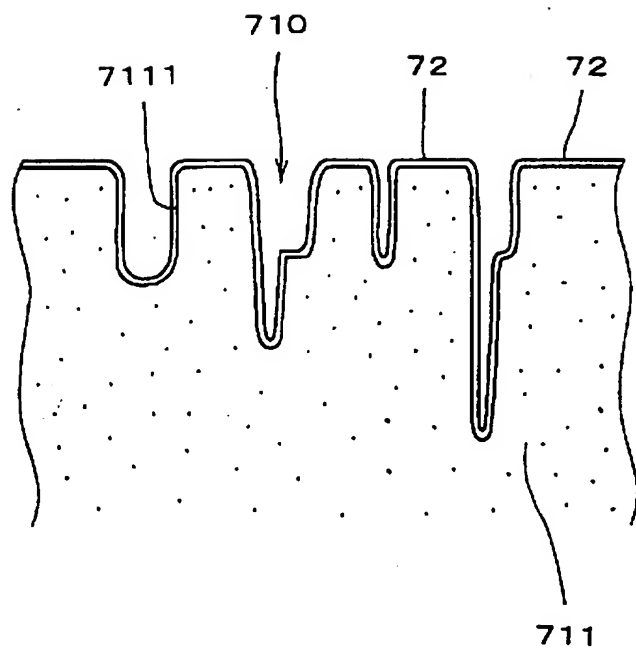
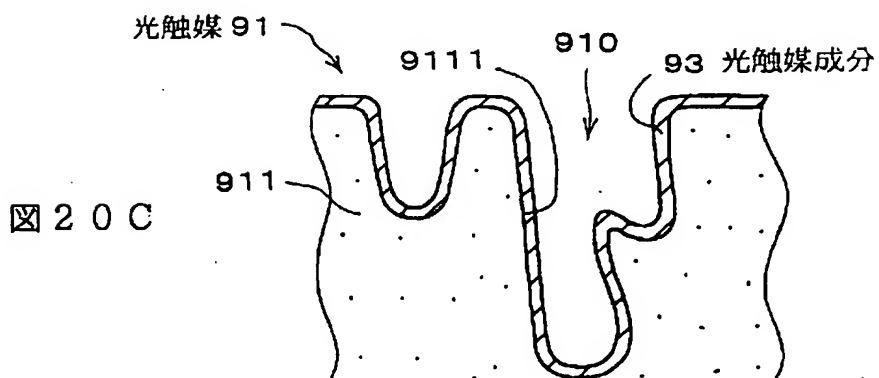
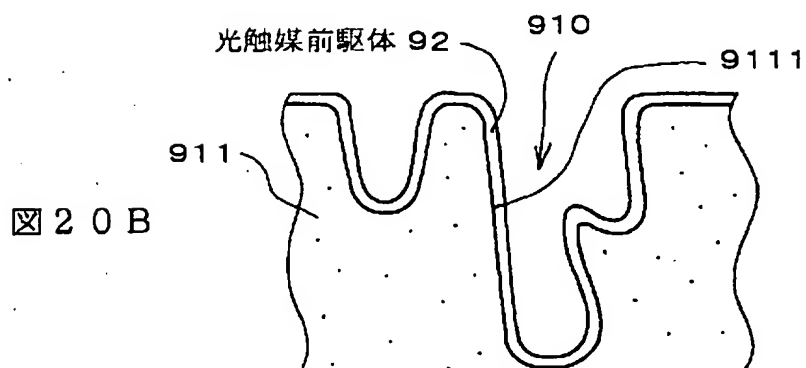
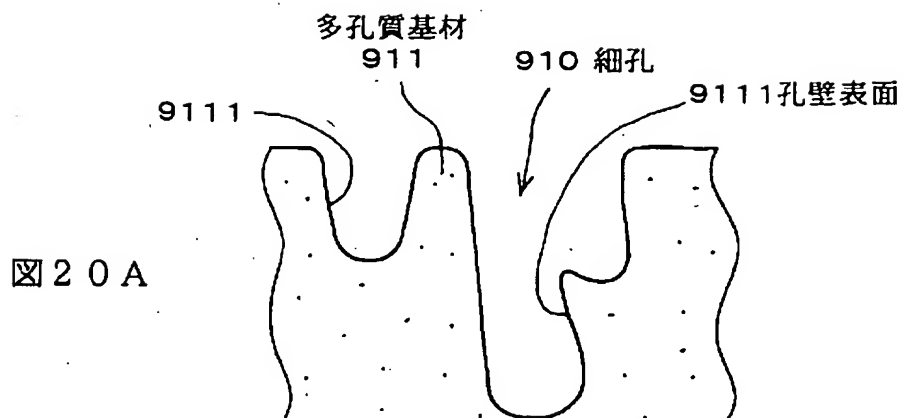


図 18



19





17/42

図21

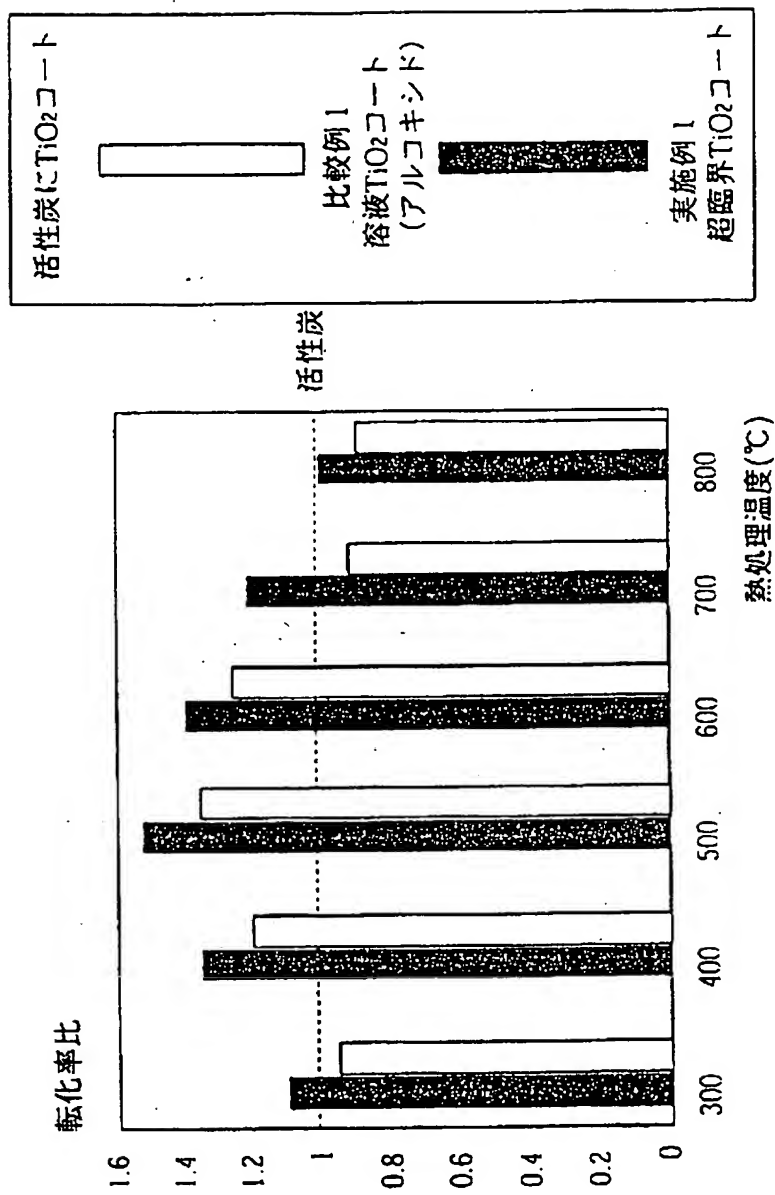


図 22

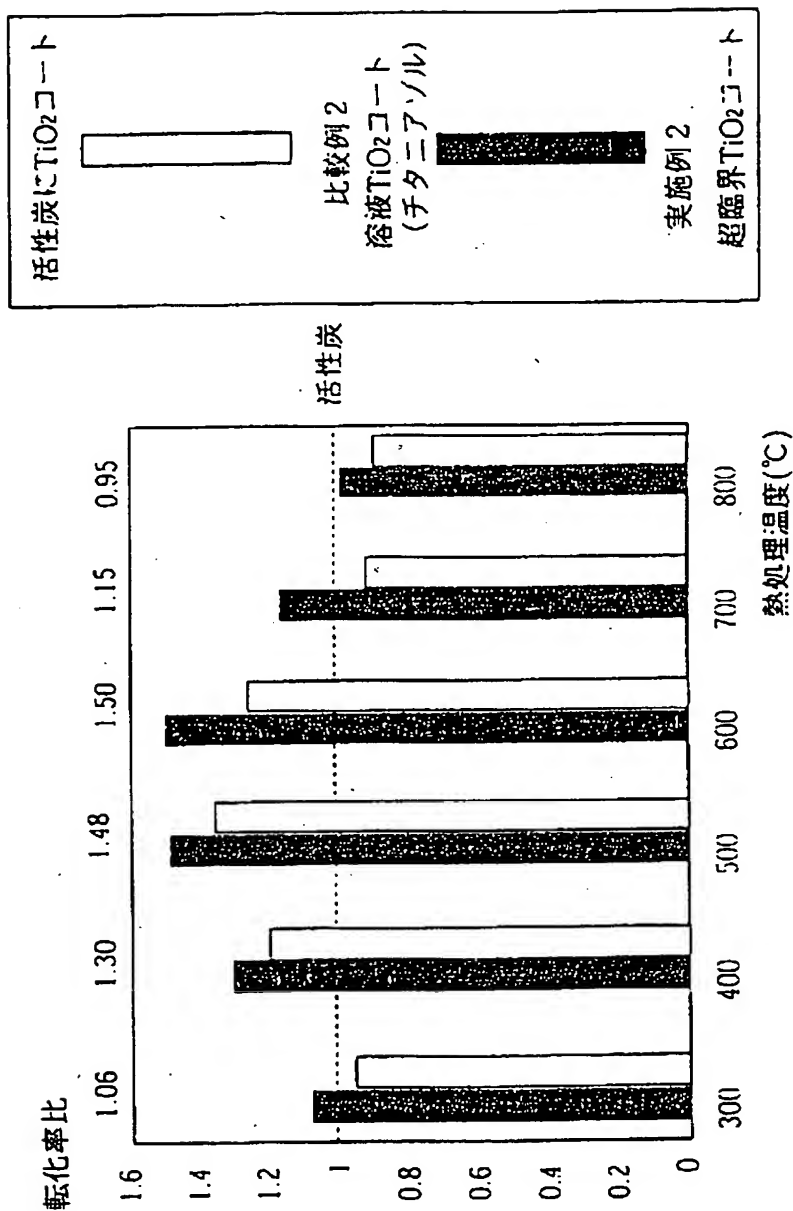


図 2 3

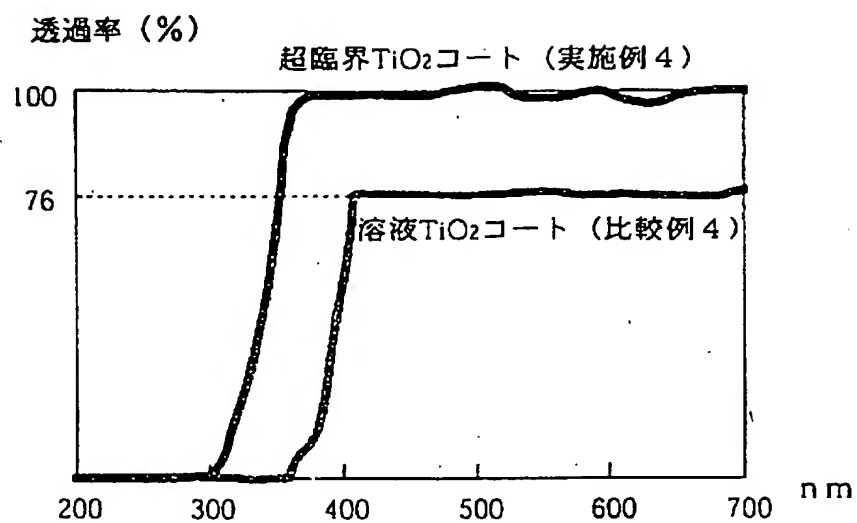


図 24

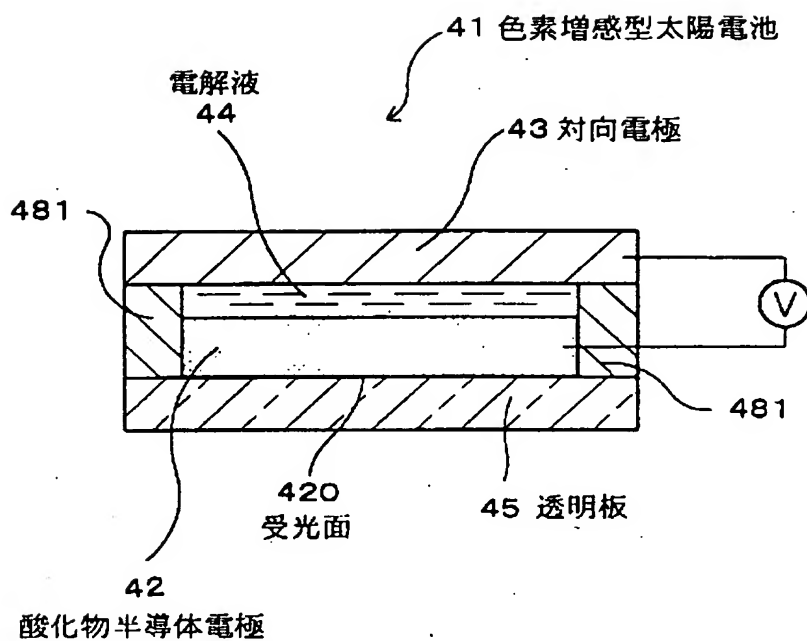


図 25 A

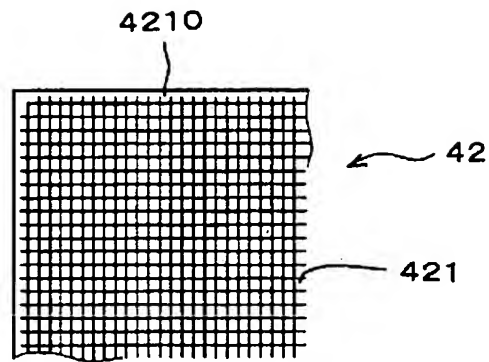


図 25 B

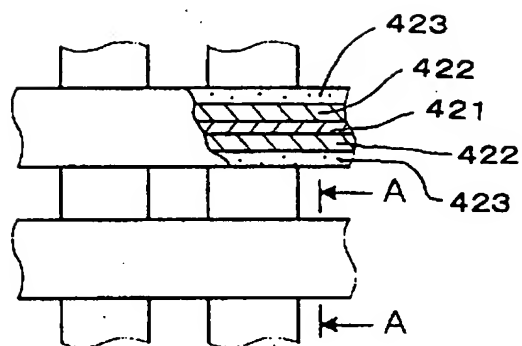


図 25 C

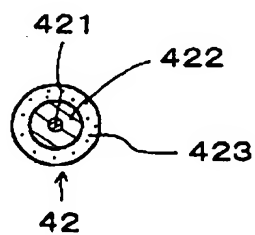


図 26

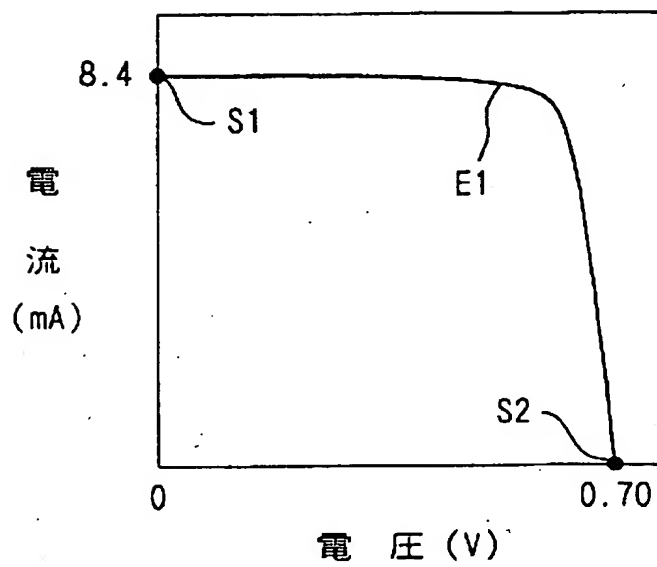


図 27

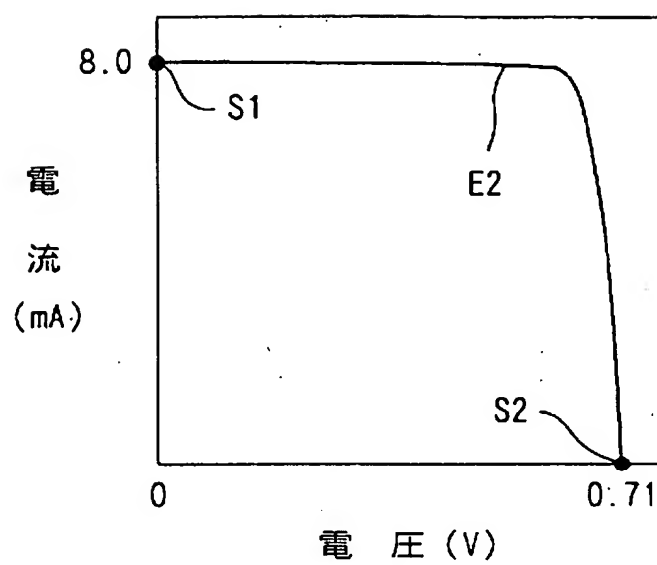


図 28

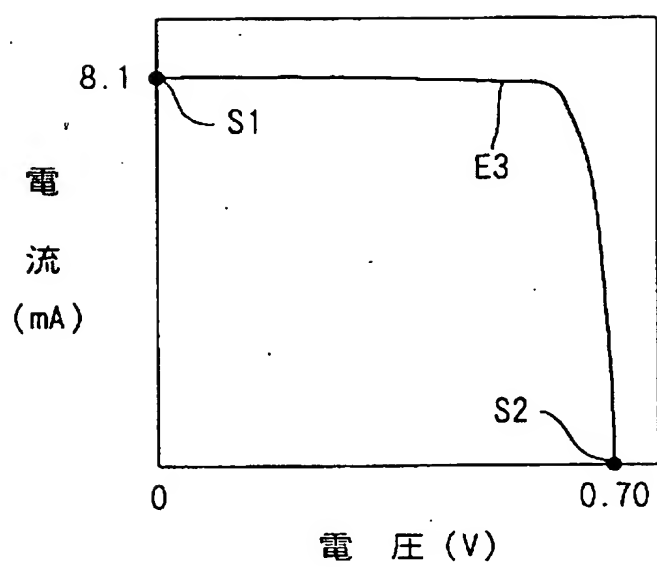


図 29

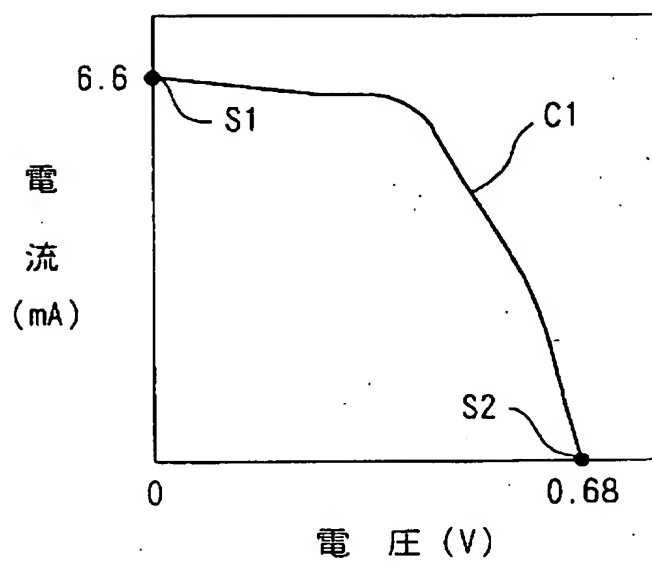


図 30

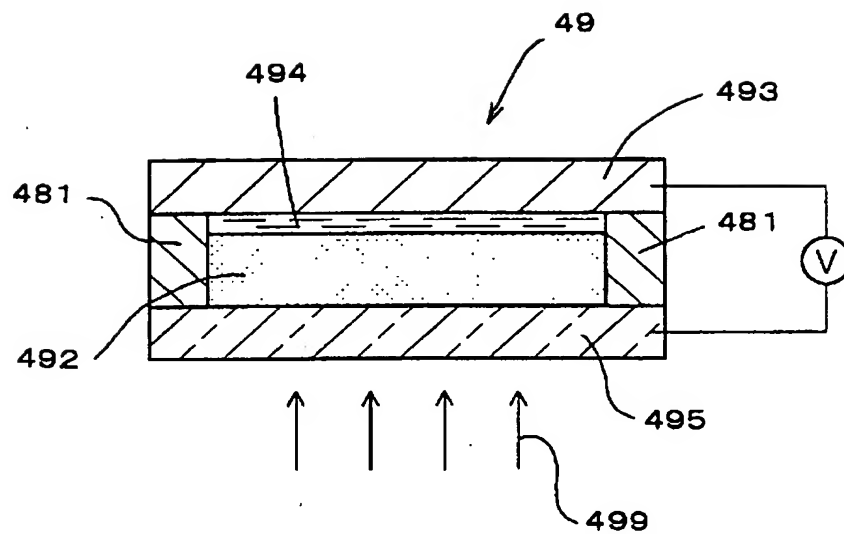


図 31

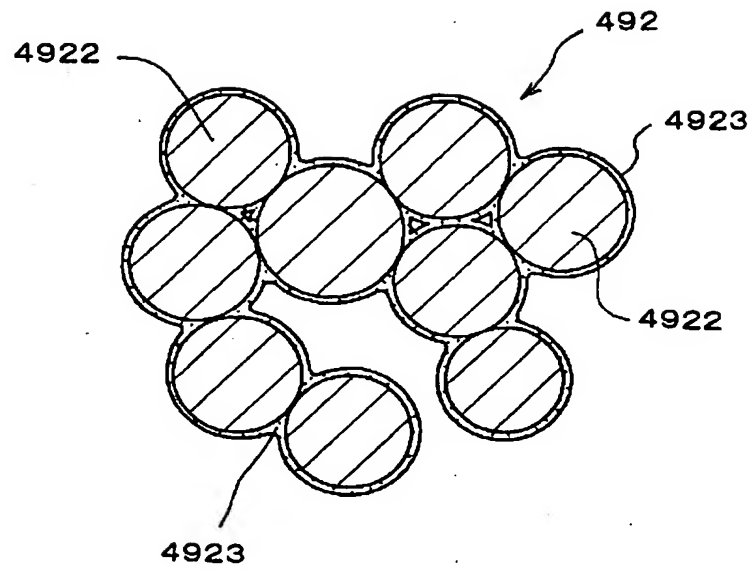


図 32

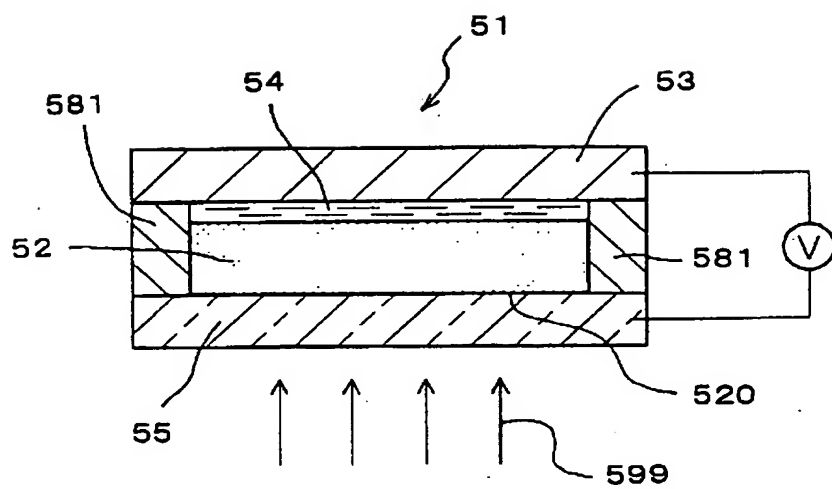


図 33

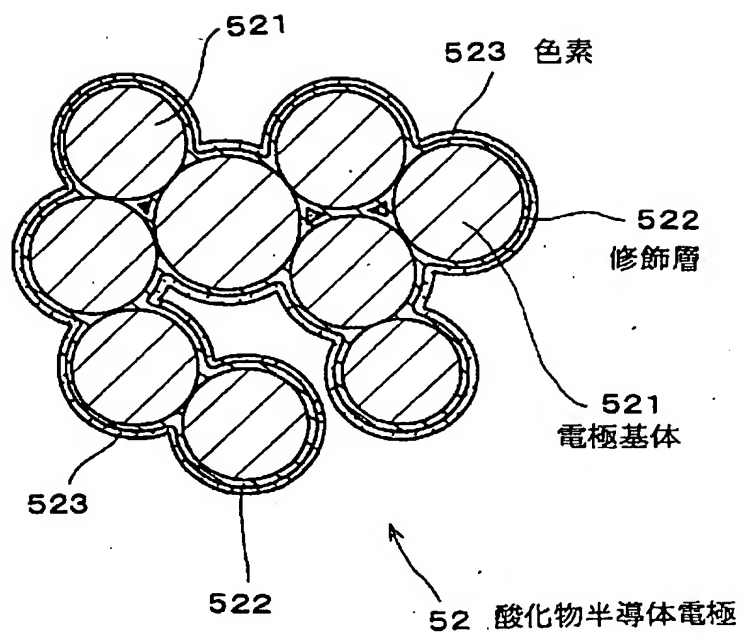


図 3 4

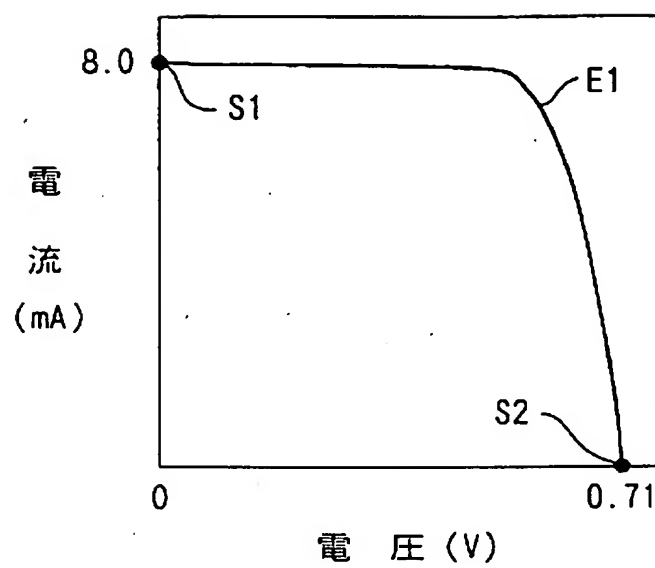


図 3 5

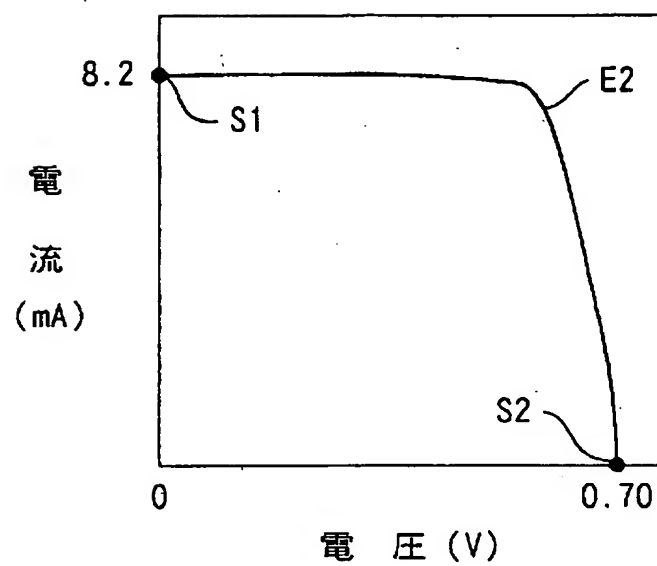


図 36

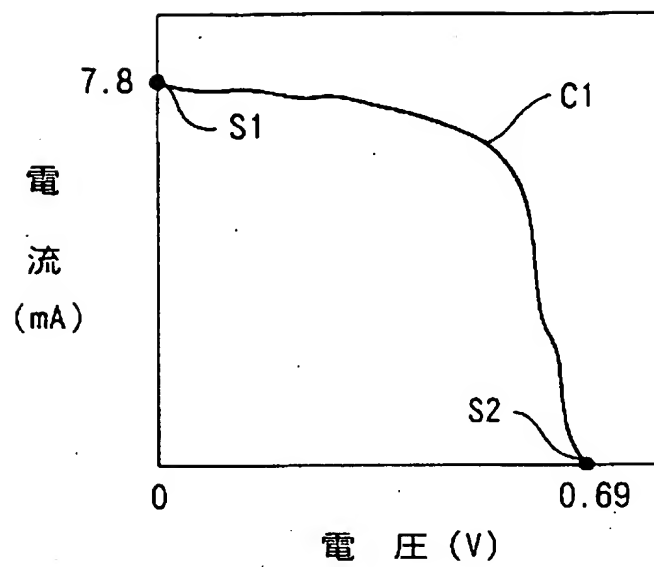


図 37

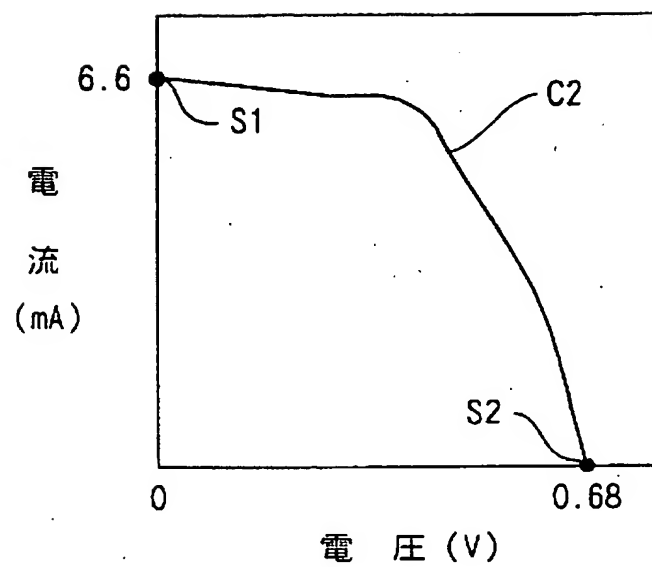


図 38 A

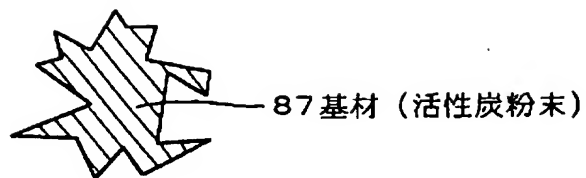


図 38 B

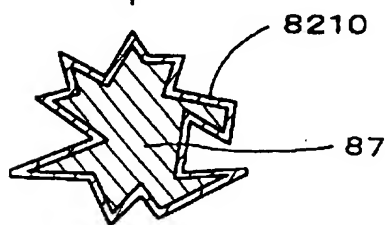


図 38 C

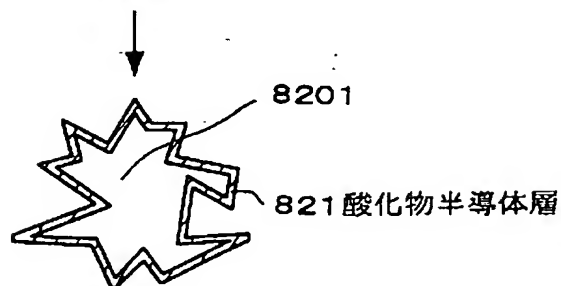
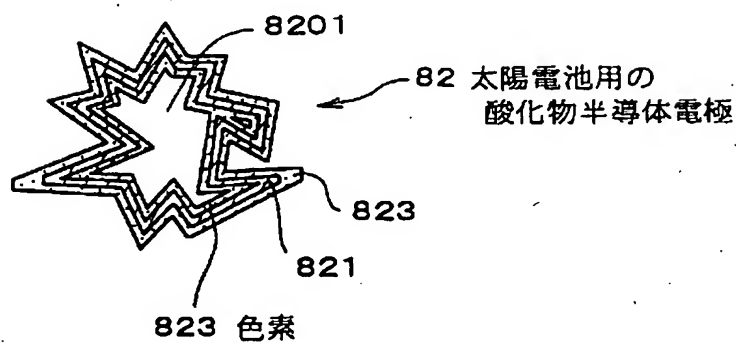


図 38 D



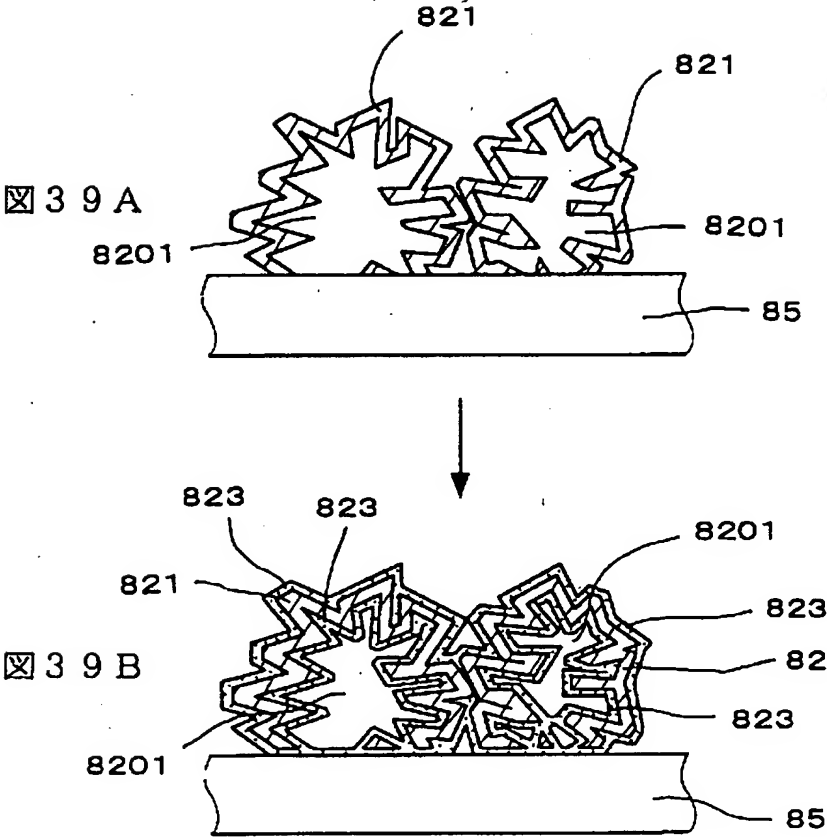


FIG. 40

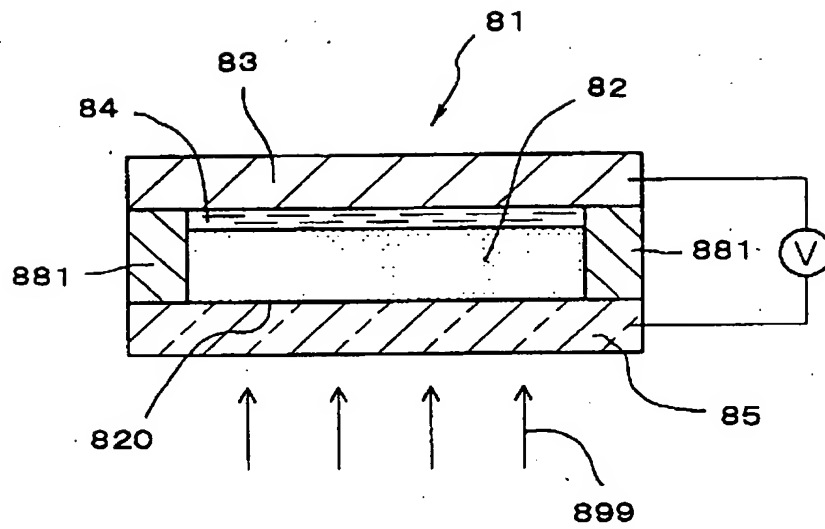


図 4 1

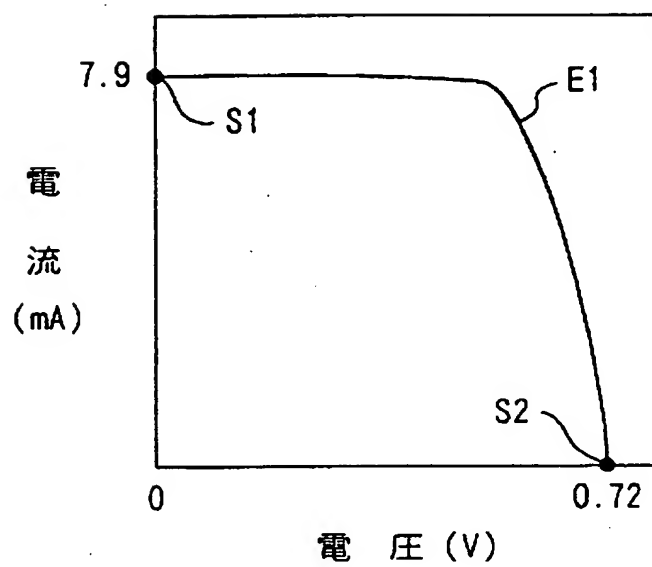


図 4 2

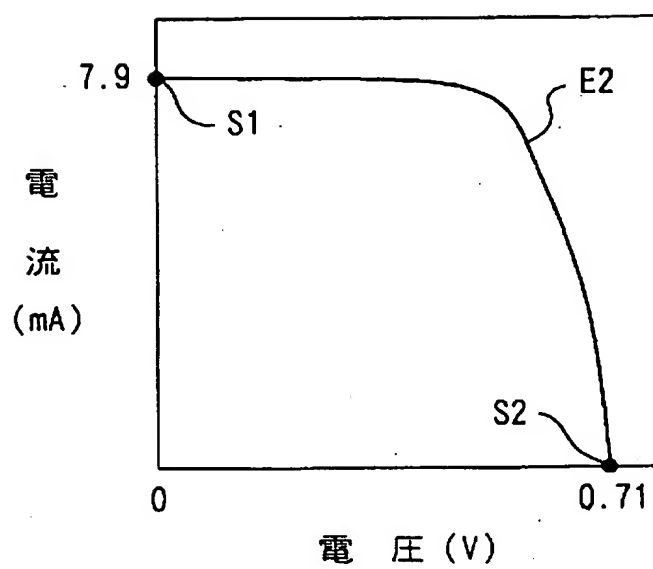
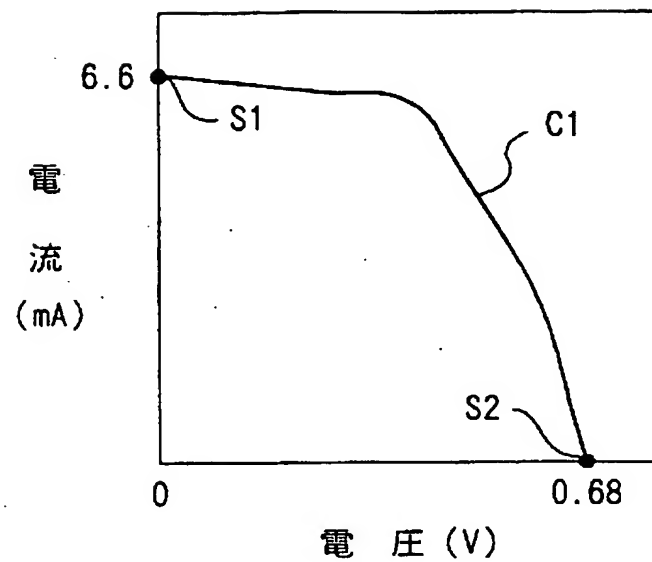
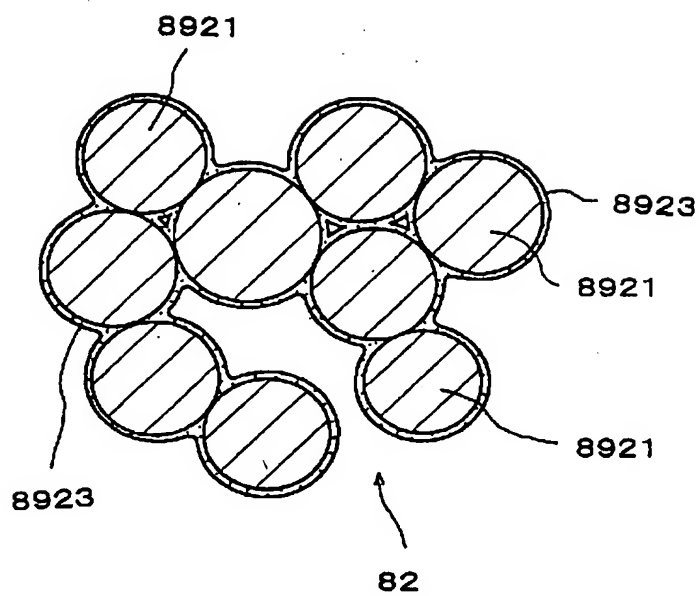


図 4 3

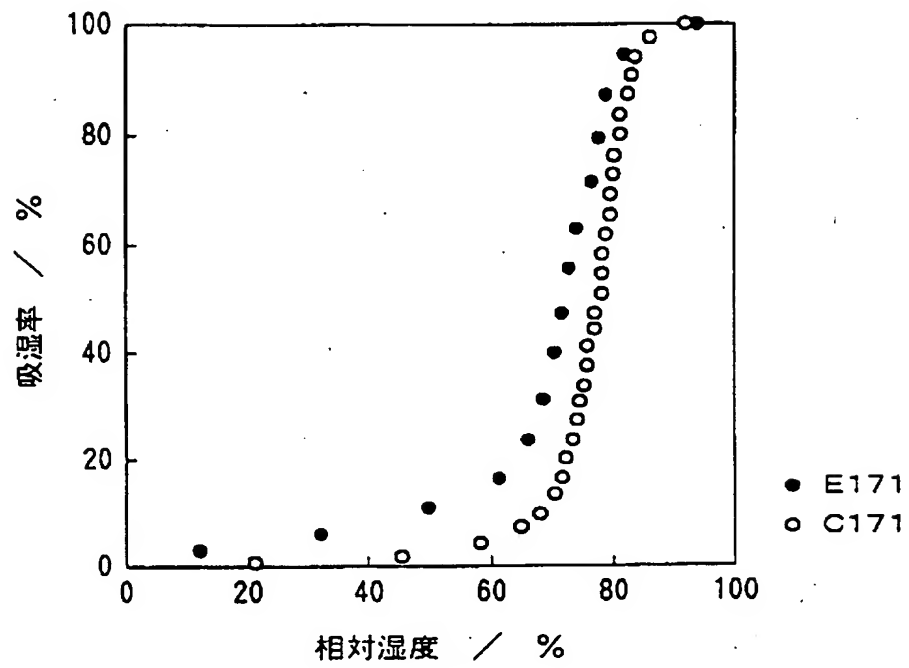


44



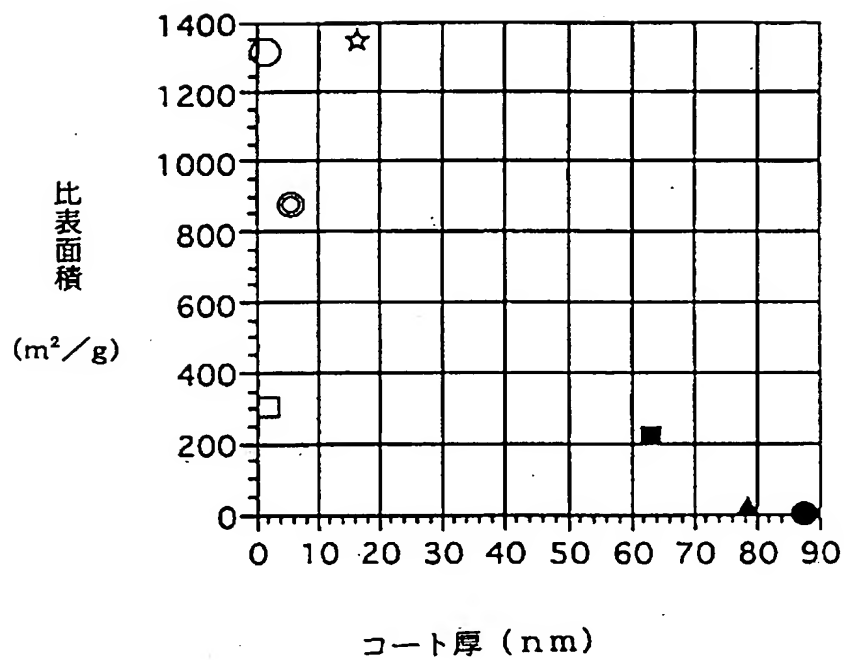
41 / 42

図 4 5



42/42

図 46



- | | |
|--------------|--------------|
| ○ ; 実施例 E181 | ■ ; 比較例 C181 |
| ☆ ; 実施例 E182 | ● ; 比較例 C182 |
| □ ; 実施例 E183 | ▲ ; 比較例 C183 |
| ◎ ; 実施例 E184 | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B32B5/18, H01G4/06, B01J37/02, H01L31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00, H01G4/06, B01J37/02, H01L31/04, C04B41/87, B01D67/00, C08J7/00-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1998	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 61-091085, A (The Babcock & Wilcox Co.), 9 May, 1986 (09. 05. 86), Page 1, left column, lines 6 to 15 & US, 4552786, A	1, 2
X	JP, 03-177407, A (Okura Industrial Co., Ltd.), 1 August, 1991 (01. 08. 91), Page 1, left column, lines 7 to 13 (Family: none)	3-6
A	JP, 07-144121, A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 6 June, 1995 (06. 06. 95) (Family: none)	7-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 1998 (19. 11. 98)Date of mailing of the international search report
1 December, 1998 (01. 12. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03822

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B32B5/18, H01G4/06, B01J37/02, H01L31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ B32B1/00-35/00, H01G4/06, B01J37/02, H01L31/04
C04B41/87, B01D67/00, C08J7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1998-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 61-091085, A (ザ・バブコック・アンド・ウィル コックス・カンパニー) 9. 5月. 1986 (09. 05. 86) 第1頁左欄第6~15行&US, 4552786, A	1, 2
X	J P, 03-177407, A (大倉工業株式会社) 1. 8月. 1 991 (01. 08. 91) 第1頁左欄第7~13行 (ファミリーなし)	3-6
A	J P, 07-144121, A (住友重機械工業株式会社) 6. 6 月1995 (06. 06. 95) (ファミリーなし)	7-39

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 98

国際調査報告の発送日

01.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

4 F 9446

電話番号 03-3581-1101 内線 6467